

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

## BAND CIV.

I. *Ueber die Zusammensetzung des Titaneisens,  
sowie der rhomboëdrisch und oktaëdrisch krystal-  
lisirten Eisenoxyde überhaupt;  
von C. Rammelsberg.*

Vor sechszig Jahren bewies Klaproth, dafs der von Gregor in einem magnetischen Eisensande von Menaccan in Cornwall angegebene Metallkalk von unbekannter Natur identisch sey mit der von ihm im Rutil entdeckten Titansäure. Seine Analyse des Menaccanits war die erste eines Titaneisens, welchem dann ein derbes von Aschaffenburg, so wie die losen Körner von Ohlapian in Siebenbürgen (Nigrin) und von der Iserwiese (Iserin), so wie der Sand von der finnischen Ostseeküste folgten.

Cordier analysirte eine grofse Zahl von vulkanischen Eisensandarten, die sich ebenfalls als titanhaltig erwiesen. Vauquelin, Berthier, H. Rose, besonders aber Mosander und von Kobell haben sich mit der Untersuchung des Titaneisens beschäftigt.

Was die Krystallform des Titaneisens betrifft, so fand zuerst Mohs, dafs das von Gastein, welches sich durch eine Spaltungsrichtung auszeichnet (daher axotomes Eisenerz) in Rhomboëdern von  $86^{\circ}$  krystallisirt, also die Form des Eisenglanzes besitzt. Dann zeigte G. Rose, dafs die von Kupffer gemessenen und als Ilmenit bezeichneten Krystalle vom Ihnengebirge gleichfalls die Form des Eisenglanzes besitzen und Titaneisen sind, dafs die krystallisirten Titaneisen von Tvedestrand und Krageröe in Norwegen hiermit übereinstimmen, so wie dafs das spitze Rhomboëder der kleinen Krystalle von Bourg d'Oisans, Crichtonit genannt, die Berzelius als Titaneisen erkannte, wohl

für das fünffach schärfere des Hauptrhomboëders gehalten werden könnte. Später sind dann noch andere rhomboëdrisch krystallisirte Titaneisen beschrieben worden.

Einige Mineralogen glauben indessen, daß es auch Titaneisen von *regulärer* Form gebe. So bezeichnete Breithaupt als *Trappeisenerz*<sup>1)</sup> ein in Oktaëdern und Würfeln krystallisirtes Titaneisen, allein er hat keine Analyse desselben mitgetheilt, und diejenigen Cordier's, welche er anführt, können nichts beweisen, da sie den vulkanischen Eisensand betreffen, welcher ein Gemenge von Titaneisen und Magneteisen<sup>2)</sup> seyn kann. Auch die Angaben Karsten's, daß in manchem Magneteisen Titan enthalten sey, müssen nach meinen Erfahrungen als sehr zweifelhaft erscheinen.

Von den zahlreichen Analysen der Titaneisen haben die älteren jetzt kaum mehr als ein historisches Interesse, da die damaligen Methoden keine sichere Trennung des Eisenoxyds von der Titansäure verbürgen, und letztere, so wie sie Klaproth abschied, gewiß oft Alkali enthielt. Erst durch die Arbeiten H. Rose's über die Titansäure wurden richtige Analysen möglich. Dieser Chemiker untersuchte selbst den Iserin und das Titaneisen von Egersund<sup>3)</sup>, und versuchte später, die in der Auflösung des letzteren enthaltenen Oxyde des Eisens ihrer Menge nach zu bestimmen<sup>4)</sup>, indem er sich dazu des Schwefelwasserstoffs und des Natrium-Goldchlorids bediente.

Im Jahre 1829 erschien die wichtige Arbeit Mosander's über die Zusammensetzung einiger Titaneisen<sup>5)</sup>. Durch eine neue Methode, nämlich durch Glühen in Wasserstoffgas, suchte derselbe die Oxyde des Eisens zu reduciren, aus dem Gewichtsverlust ihre relative Menge zu berechnen, und durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure die Ti-

1) Schweigg. Journ. 54, 156.

2) Dasselbe gilt von dem Magneteisensande aus Aetnalaven, der nach Satorius v. Waltershausen 12,38 Proc. Titansäure enthält, und zum Theil oktaëdrisch krystallisirt ist.

3) Diese Ann. 3, 163.

4) Ebendas 15, 276.

5) *Vetensk. Akad. Handl.* 1829. Diese Ann. Bd. 19. S. 211.

tansäure von dem reducirten Eisen zu trennen. Seine Analysen betreffen den Ilmenit, das T. von Tvedestrand bei Arendal und das von Egersund. Mosander fand hierbei, daß in allen diesen T. Talkerde bis zu 2,3 Proc., oft Mangan, auch kleine Mengen Kalk, zuweilen Chromoxyd, ja selbst  $3\frac{2}{3}$  Proc. Zinnsäure in einer Art magnetischen Titaneisens von Tvedestrand vorkommen. Mosander's Arbeit ist um so wichtiger, als dies letztere und der Ilmenit die ersten *krystallisirten* Titaneisen waren, welche überhaupt analysirt wurden.

Von nicht minderer Bedeutung sind die Arbeiten von Kobell's auf diesem Gebiete. Derselbe wandte Fuchs's Methode der Trennung der Monoxyde von den Sesquioxiden, nämlich den kohlensauren Kalk, auch hier an, indem er fand, daß dadurch aus der chlorwasserstoffsäuren Auflösung des Titaneisens neben dem Eisenoxyd auch die Titansäure gefällt wird; die Scheidung beider erreichte er sodann nach Reduktion des ersteren zu Oxydul durch dasselbe Reagens. Auf diese Art analysirte er das T. von Egersund, dasselbe, mit welchem schon H. Rose und Mosander gearbeitet hatten <sup>1)</sup>, später das von Gastein, welches er Kibdelophan nannte <sup>2)</sup>, ferner das bereits von Klaproth untersuchte von Aschaffenburg <sup>3)</sup>, sodann die Eisenrose aus der Schweiz, und das mit Rutil auf Bergkrystall vorkommende aus Graubünden, welches dem Eisenglanz vollkommen gleicht, und von Breithaupt haplotypes Eisenerz genannt wird <sup>4)</sup>.

In neuerer Zeit haben Marignac, Plantamour, Delesse, Hunt und noch mehrere andere Titaneisen analysirt.

Durch alle diese Arbeiten ergab sich eine große Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Titaneisenarten; die Menge der Titansäure ging von 59 Proc. in dem T. von

1) Schweigg. Journ. 64, 59.

2) Ebendas. S. 245.

3) Journ. f. pr. Chem. 1, 87.

4) Ebendas. 14, 409.

Gastein bis auf 10 Proc. in dem schweizerischen T. herunter. Allein auch bei einer und derselben Varietät erhielten verschiedene Chemiker verschiedene Resultate, zwar oft nur um wenige Procente, in der Menge der Titansäure, oft aber bedeutend in derjenigen der beiden Oxyde des Eisens. So in dem T. von *Egersund*. Während 39,0 bis 43,7 Proc. Titansäure gefunden wurden, sind darin enthalten an:

	nach H. Rose.	Mosander.	von Kobell.
Eisenoxyd	42,70	23,2 — 29,1	28,6
Eisenoxydul	13,57	27,2 — 29,2	27,9

Im *Ilmenit* werden 45,4 — 46,9 Proc. Titansäure angegeben, wogegen

	nach Mosander.	Delesse.
Eisenoxyd	10,7 — 11,7	40,7
Eisenoxydul	35,3 — 37,8	14,1

Das erstere ist ein *derbes* T., das letztere aber *krystallisirt*, und daher wohl von reiner Beschaffenheit, kein Gemenge.

Indem wir die Frage, ob diese Differenzen in der Natur begründet oder nur eine Folge der analytischen Methoden sind, weiter unten discutiren wollen, berühren wir zunächst die Ansichten über die *Constitution* der Titaneisen. Deren sind zwei, eine von Mosander und eine von H. Rose aufgestellt.

Mosander, welcher die beiden Oxyde nicht direkt, sondern durch den Gewichtsverlust, den das Mineral in Wasserstoff erleidet, bestimmte, nahm an, daß der Sauerstoff der Titansäure das Doppelte von dem des Eisenoxyduls sey, daß also 1 At. Eisenoxydul gegen 1 At. Titansäure vorhanden, und daß das titansaure Eisenoxydul  $\text{Fe Ti}$  mit variablen Mengen Eisenoxyd die isomorphen Mischungen der Titaneisen bilde. Die Isomorphie beider sah er darin begründet, daß sie 2 At. Metall gegen 3 At. Sauerstoff enthalten, und die Isomorphie des Titaneisens mit dem Eisenglanz war dadurch erklärt.

Unstreitig hat Mosander die kleinen Mengen von *Manganoxydul* als isomorph mit dem Eisenoxydul betrach-



tet. Für die niemals fehlende *Talkerde* gilt aber dasselbe, weil sie auch dann zugegen ist, wenn keine Kieselsäure sich fand, welche in reinem Titaneisen überhaupt nicht vorkommt. Zinnsäure ist natürlich ein Vertreter von Titansäure, Chromoxyd von Eisenoxyd.

Unterwirft man Mosander's Analysen der Berechnung, so stellt sich allerdings das Sauerstoffverhältniß von R:Ti nicht immer = 1:2 heraus. Allein ihr Urheber hat selbst darauf hingewiesen, daß seine Methode keine genaue Bestimmung der beiden Eisenoxyde gestatte, da ein kleiner Fehler in der Sauerstoffbestimmung von erheblichem Einfluß auf die relative Menge jener sey. Auch glaubte er oft eine Beimengung freier Titansäure annehmen zu müssen.

Die Analysen von Kobells gaben eine direkte Trennung der Eisenoxyde, und erweiterten die Kenntniß von der Zusammensetzung der Titaneisen. Allein sie schienen durchaus nicht Mosanders Ansicht von der Constitution dieser Erze zu bestätigen, insofern die Abänderung von *Gastein*, welche nur 4 $\frac{1}{2}$  Proc. Eisenoxyd enthält, nach ihm ein Titanat ist, in welchem der Sauerstoff von Basis und Säure = 1:3, also  $\text{Fe}^2 \text{Ti}^3$ , während umgekehrt die an Eisenoxyd sehr reiche Eisenrose ein Titanat mit dem Sauerstoffverhältniß 1:5 enthalten würde. Das Gasteiner Titaneisen hätte aber vor allen Mosander's Annahme beweisen müssen. War nun diese, oder waren die Analysen in Zweifel zu ziehen?

H. Rose<sup>1)</sup> machte die Bemerkung, daß die von ihm, von Mosander, und von v. Kobell in dem Titaneisen von Egersund gefundenen relativen Mengen beider Oxyde des Eisens, obwohl so sehr verschieden, doch fast einer und derselben Menge Eisen entsprechen. Er kam dadurch auf die Vorstellung, daß im Titaneisen nicht Titansäure, sondern das niedere *Titanoxyd*, welches nach Fuchs's Versuchen offenbar  $\text{Ti}$  ist, ausschließlich mit *Eisenoxyd* in Verbindung sei, daß dadurch die Isomorphie mit dem Eisenglanz sich erkläre, daß aber beim Auflösen des Erzes 1 At.

1) Diese Ann. 62, 119.

Titanoxyd und 1 At. Eisenoxyd sich zu 2 At. Titansäure und 2 At. Eisenoxydul umsetzen, daher denn auch um so mehr an letzterem gefunden werde, je titanreicher das Erz sey, Nach H. Rose ist der Magnetismus kein Grund, Eisenoxydul als präexistirend anzunehmen, während die schwarze Farbe gegen ein titansaures Salz spreche. So wären also alle Titaneisen  $= m \text{ Fe} + n \text{ Ti}$ , wo  $m$  und  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$  sind.

In der That fand v. Kobell, dafs eine Auflösung von Titanoxyd Eisenoxyd zu Oxydul reducirt <sup>1)</sup>).

Zu derselben Ansicht sah sich Scheerer geführt, als er bemerkte, dafs Titaneisen beim Erhitzen mit Schwefelsäure eine *blaue* Masse bilde, welche nach dem Auflösen in Wasser Titansäure und Eisenoxydul liefert <sup>2)</sup>).

Diese Ansicht wurde von Berzelius bekämpft <sup>3)</sup>, theils wegen des Magnetismus, der die Gegenwart von Eisenoxydul voraussetze, theils durch die Betrachtung, dafs, wie überhaupt, so auch hier, bei einem Zusammentreffen von Titan, Eisen und Sauerstoff, der Affinität nur dadurch vollkommen Genüge geleistet sey, wenn die stabilsten und elektrochemisch differentesten Verbindungen entstanden, d. h. Eisenoxydul und Titansäure.

Auch Hermann hat Einwürfe gegen H. Rose's Ansicht erhoben <sup>4)</sup>, welche aber mit denen von Berzelius zusammenfallen.

Es ist klar, dafs diese Einwürfe von keinem grossen Gewicht sind, da die Reduktion von Titanoxyd *auf nassem Wege*, d. h. bei Gegenwart einer Säure, durch Eisenoxyd gar kein Hindernifs für die Verbindung beider Oxyde auf trockenem Wege ist, welchen Umstand ich schon früher hervorgehoben habe <sup>5)</sup>.

Allein wenn H. Rose's Ansicht richtig ist, so mufs in

1) A. a. O. S. 599.

2) A. a. O. 64, 489.

3) Dessen Jahresbericht 25, 368.

4) J. f. prakt. Chem. 43, 50.

5) IV. Suppl. zu meinem Handwörterb. S. 236.

jedem Titaneisen, wenigstens in jedem krystallisirten, durch die Analyse genau so viel Eisenoxydul gefunden werden, als durch die vorhandene Titansäure reducirt wird, d. h. 1 At. Eisenoxydul gegen 1 At. Titansäure, und nur, wenn mehr als 1 At. Titanoxyd gegen 1 At. Eisenoxyd vorhanden wäre, könnte ein Theil von ersterem übrigbleiben. Dieser Fall müßte bei dem Titaneisen von Gastein stattfinden, welches nach v. Kobell gegen 2 At. Eisenoxydul, 3 At. Titansäure bei der Analyse gab, so dafs es, nach H. Rose's Theorie, aus 2 At. Eisenoxyd und 3 At. Titanoxyd bestehen würde. Allein v. Kobell fand überdies  $4\frac{1}{4}$  Proc. *Eisenoxyd*, und ich selbst habe noch mehr gefunden. Dies wäre ganz unmöglich, da das überschüssige Titanoxyd seine Gegenwart gar nicht zuläfst, und es fragt sich nun: ist dieses Titaneisen wirklich ein Beweis gegen H. Rose's Ansicht, oder ist seine Analyse unrichtig?

Die hier dargelegten Schwierigkeiten, welche der allgemeinen Annahme jener Ansicht entgegenstehen, so wie überhaupt die Wichtigkeit des Titaneisens bei seiner grossen Verbreitung, bestimmten mich, eine Reihe von Analysen anzustellen, besonders mit krystallisirten Abänderungen, wodurch sich hoffen liefs, über die Constitution des Minerals Aufschluß zu gewinnen; und wenn auch H. Rose's Ansicht im Vergleich zu der von Mosander als naturgemäßer erschien, so war doch ein Umstand geeignet, die Präexistenz des Eisenoxyduls im Titaneisen glaublich zu finden: die constante Gegenwart der *Talkerde*, als einer mit jenem isomorphen Basis.

Eine neue Arbeit über die Titaneisen kann nur dann Werth haben, wenn sie eine genaue Bestimmung der Titansäure sowohl als der bei der Analyse sich findenden Oxyde des Eisens gewährt. Ich werde daher zuvörderst, mit Rücksicht auf die bisherigen Methoden, die von mir benutzten anführen.

Am leichtesten gelingt das Aufschliessen jedes Titaneisens durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali. Man kann aus der in der Kälte erfolgten vollständigen Auf-

lösung, nach Reduktion des Eisenoxyds durch etwas schwefligsaures Natron, durch Kochen die Titansäure fallen, und im Filtrat das Eisen etc. bestimmen. Ich habe diese Methode im Anfang auch häufig benutzt, sie aber später mit einer anderen vertauscht, welche zugleich eine Controle für den Sauerstoffgehalt des Erzes, richtiger gesagt, für einen bestimmten Theil desselben darbietet. Dies ist Mosander's Methode. Allein, obgleich der Gewichtsverlust bei der Reduktion im Wasserstoff bestimmt wurde, diente er nicht zu einer Berechnung von Eisenoxydul und Oxyd.

Das feine Pulver wurde in einem Platinschiffchen in einer langen Platinröhre ohne Löthung über einer Gaslampe, wie sie zu Elementaranalysen dient, so lange in einem Strom von Wasserstoffgas einer sehr starken Rothglühhitze ausgesetzt, bis längst kein Wasser mehr in einer angesetzten Glasröhre sich verdichtete. Dazu war bei einigen Grammen Material nie mehr als eine halbe Stunde nöthig. Die graue poröse Masse löste sich nach dem Wägen leicht los, und wurde mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, zuletzt gekocht. Dabei blieb ein schwarzer Rückstand, welcher bei Luftzutritt geglüht, (wobei er am Gewicht zunimmt) eine gelbe Titansäure giebt, die nach dem Wägen mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen wurde. Nach dem Auflösen im Wasser, und Zusatz von etwas schwefligsaurem Natron, wurde die Flüssigkeit einige Stunden im Kochen erhalten, von der gefällten Titansäure durch Filtriren befreit, abermals eben so lange gekocht, eine kleine Menge noch abgeschiedener Säure wiederum abfiltrirt, und hierauf in der gewöhnlichen Art weiter untersucht, um Eisen, Mangan und Talkerde zu bestimmen. Hierbei fand sich zuweilen noch etwas Titansäure, die trotz des Kochens aufgelöst geblieben war. — In der schwefelsauren Auflösung wurden Eisen, Mangan und Talkerde ebenfalls bestimmt. Das hier erhaltene Eisenoxyd habe ich öfter auf Titansäure geprüft, aber nur einmal eine kleine Menge gefunden, die wohl als Titanoxyd in der verdünnten Schwefelsäure sich aufgelöst hatte.

Zur Bestimmung von Eisenoxydul und Oxyd giebt es bekanntlich mehrere Methoden, wenngleich von sehr verschiedenem Werth.

H. Rose hat *Natriumgoldchlorid* für diesen Zweck vorgeschlagen, und mittelst desselben aus dem Titaneisen von Egersund 13,86 Proc. Eisenoxydul (nach der Correktion für das Atomgewicht des Eisens) erhalten. Wenn auch Mosander und v. Kobell mehr als doppelt so viel fanden, so stimmt doch die Menge des metallischen Eisens, aus beiden Oxyden berechnet, in allen diesen Versuchen sehr nahe überein. Dieser Umstand war es aber, welcher H. Rose auf die Vermuthung führte, daß die Mengen beider Oxyde von der Methode der Analyse herrühren.

Ich habe mich früher öfters dieser Methode bedient; als ich sie jedoch in neuerer Zeit, besonders bei meinen Untersuchungen über die Augite und Hornblendes, mit der volumetrischen Chamäleonprobe verglich, wobei alle übrigen Umstände gleich waren, erhielt ich durch das Goldsalz immer viel weniger Eisenoxydul. Dies führte zu einigen speciellen Versuchen.

0,1735 grm. weicher Eisendraht, in einer Kohlensäure-Atmosphäre in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, gaben 0,162 Gold, welche nur 0,138587 Eisen entsprechen. Hier waren also in runder Zahl nur 80 Proc. des Eisens gefällt worden.

Reines krystallisirtes Magneteisen von Traversella, dessen Analyse weiterhin folgt, lieferte nur 8,23 Proc. Eisenoxydul, etwas mehr als ein Viertel des vorhandenen.

Ich habe nicht die Umstände untersucht, welche die unvollkommene Oxydation des Eisenoxyduls hier bewirken, jedoch Anstand genommen, das Goldsalz bei der Analyse der Titaneisen zu verwenden.

Die Scheidung beider Oxyde durch kohlensauen Baryt habe ich mehrfach durchgeführt. Diese Methode hat nur den Uebelstand, daß beim Filtriren sich etwas Eisenoxydul höher oxydirt, daher die Menge desselben leicht zu niedrig ausfällt. Gegen die volumetrischen Proben steht

sie durch den Zeitaufwand, den sie veranlaßt, sehr im Nachtheil.

Zwei dieser letzteren habe ich vorzugsweise angewandt, die Chamäleonprobe und die Jodprobe.

Die *Chamäleonprobe* geht sehr schnell von Statten. Die durch Kochen bei Luftausschluss erhaltene Auflösung des Titaneisens in Chlorwasserstoffsäure wird sammt abgeschiedener Titansäure in eine große Menge Wasser gegossen, und mit einer titrirten Auflösung von übermangansaurem Kali geprüft. Durch die große Verdünnung begegnet man der Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf den einfallenden Strahl der rothen Auflösung.

Die *Jodprobe* Bunsens, eine der werthvollsten analytischen Methoden der neueren Chemie, giebt noch genauere Resultate, erfordert indessen mehr Zeitaufwand. Die chlorwasserstoffsaurer Auflösung des Titaneisens wurde mit einer abgemessenen Menge einer genau titrirten Auflösung von chlor-saurem Kali versetzt, so daß sie mehr enthielt, als zur vollen Oxydation erforderlich war, und durch längeres Kochen das überschüssige Chlor in eine Auflösung von Jodkalium getrieben, worauf es mit Hülfe titrirter Auflösungen von unterschwefligsaurem Natron (welches der schwefligen Säure weit vorzuziehen ist) und von Jod volumetrisch bestimmt wurde.

Schon Fuchs hat gefunden<sup>1)</sup>, daß ungeglühte Titansäure, mit Chlorwasserstoffsäure und Kupfer gekocht, zu einer rothen Flüssigkeit aufgelöst wird, welche mit Ammoniak einen dunkelrothen Niederschlag von Titanoxyd giebt. Ferner fand er, daß eine durch Kochen bereitete Auflösung von Titaneisen, wobei ein Theil Titansäure sich abscheidet, nachdem das Eisen vollständig oxydirt worden, durch Kochen mit Kupfer gleichfalls roth wird. Liefß er aber die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur mit Kupfer in Berührung, so entfärbte sie sich zuerst, indem das Eisenoxyd sich reducirte, und erst später fing sie vom Boden an, wo die abgeschiedene Titansäure lag, sich violett zu färben.

1) J. f. pr. Chem. 18, 495.

Ich habe diese Methode mit einigen Modifikationen gleichfalls angewendet. Die feingepulverte Substanz (Eisenoxyd, Magnet- oder Titaneisen) wurde in einem kleinen Kolben mit gewogenen Kupferstreifen und Chlorwasserstoffsäure behandelt, so daß jene bis fast zur Oberfläche der Säure reichten, der Kolben luftdicht verschlossen und öfter umgeschüttelt. In der Regel war nach einigen Tagen bei gewöhnlicher Temperatur alles aufgelöst; die Flüssigkeit war farblos, oder, bei Titaneisen, violet. Wenn letzteres reich an Titan ist, finden sich wohl einige Flocken Titansäure auf dem Boden. Die Auflösung erfolgt auf diese Art schneller, als man erwarten sollte. Der Gewichtsverlust des Kupfers zeigt  $\frac{1}{3}$  vom Sauerstoff des Eisenoxyds und  $\frac{1}{4}$  von dem der Titansäure an.

Die nachfolgenden Untersuchungen erstrecken sich auf rhomboëdrisch krystallisirte und derbe Titaneisen, auf den Eisenglanz, so wie auf regulär krystallisirte Magneteisen, den Martit aus Brasilien und die von Scacchi beschriebenen eigenthümlichen Eisenglanzoktaëder vom Vesuv, deren chemische Untersuchung jedoch ein durchaus unerwartetes Resultat geliefert hat.

### Titaneisen.

#### I. Vom Ingelsberg bei Hofgastein.

Diese Abänderung, von Mohs zuerst als axotomes Eisenerz, von v. Kobell als Kibdelophan bezeichnet, findet sich in Rhomboëdern von  $86^{\circ} 0'$  krystallisirt, in dichtem Talk eingewachsen, und von krystallisiertem Magnesitspath begleitet. An den von mir untersuchten Exemplaren, welche ich der Güte der Herren Hörnes und G. Rose verdanke, war kaum mehr als die Endfläche deutlich. Das spec. Gewicht, nach v. Kobell = 4,661, fand ich = 4,689. Es giebt ein schwarzes Pulver, und zeigt keine (nach von Kobell schwache) Wirkung) auf die Magnetsadel.

Ich habe bereits darauf aufmerksam gemacht, daß gerade dieses Titaneisen, welches bei der Analyse nur sehr

wenig Eisenoxyd gegeben hat, für die Frage nach der Constitution der Titaneisen sehr wichtig sey.

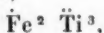
Die von v. Kobell erhaltenen Zahlen, das Mittel zweier nahe übereinstimmender Analysen, welche durch eine Correction nach dem jetzigen Atomgew. des Eisens sich sehr unbedeutend ändern würden, sind

		Sauerstoff.
Titansäure	59,00	23,52
Eisenoxyd	4,25	1,27
Eisenoxydul	36,00	7,99
Manganoxydul	1,65	0,37
	100,90	33,15

Der gesammte Eisengehalt beträgt hiernach als Eisenoxyd 44,25 Proc.

Der Sauerstoff des Eisenoxyduls (Mn) und der Titansäure sind = 1 : 2,8.

v. Kobell hat dafür 1 : 3 genommen, und das Gasteiner Titaneisen als eine Verbindung von 2 At. Eisenoxydul und 3 At. Titansäure,



gemenzt mit etwas Eisenoxyd betrachtet. v. Kobell konnte die Abweichung von dem Ilmenit, der nach Mosander  $\text{Fe} \text{Ti}$  enthält, bei der Isomorphie mit diesem und dem Eisenglanz nicht erklären.

Wird die Analyse im Sinne H. Rose's umgeformt, so wären die Bestandtheile:

		Sauerstoff.
Titanoxyd	53,12	17,64
Eisenoxyd	44,25	13,27
Manganoxyd	1,83	0,57
	99,20	31,48

13,84 : 17,64 = 3 : 3,8, fast 3 : 4 = 9 : 12, so dafs dies Titaneisen etwa  $\text{Ti}^4 \text{Fe}^3$  seyn würde.

Meine Versuche ergeben folgende Resultate:

- 1) In Schwgg. Journ. ist die Summe = 100. Wo liegt der Druckfehler?



I. In Wasserstoffgas betrug der Verlust 10,92 Proc.

II. Die durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure bei Luftabschlufs unter Abscheidung von Titansäure erhaltene Auflösung gab

mit Chamäleon	a) 37,42 Proc. Eisenoxydul		
	b) 37,98	„	„
durch die Jodprobe	c) 39,46	„	„
	Mittel 38,30	„	„

III. Die Analyse selbst gab:

	a.	b.	c.	d.
Titansäure	53,33	53,22	53,28	52,28
Eisenoxyd	44,98		45,44	
Manganoxydul	4,37		4,23	
Talkerde	1,31		2,20	
	<u>103,99</u>		<u>105,15</u>	

Mittel von III.

von II. und III.

Sauerstoff.

Titansäure	53,03	53,03		21,15
Eisenoxyd	45,31	2,66		0,80
Eisenoxydul		38,30	8,50	} 10,16
Manganoxydul	4,30	4,30	0,97	
Talkerde	1,65	1,65	0,66	
	<u>104,19</u>	<u>99,94</u>		

Ich habe hiernach 6 Proc. weniger Titansäure als von Kobell gefunden.

Da der Sauerstoff des Eisenoxyduls (und der beiden anderen Basen) sich zu dem der Titansäure sehr nahe  $= 1 : 2$  verhält, so ist das Titaneisen von Gastein fast reines *titansaures Eisenoxydul*, wenn man Mosander's Ansicht heilt,



Folgt man derjenigen H. Rose's, so ist es dagegen eine Verbindung von 1 At. Titanoxyd und 1 At. Eisenoxyd,



da die Analyse gegeben hat:

		Sauerstoff.	
Titanoxyd	47,74	15,86	
Eisenoxyd	45,21	13,56	} 14,99
Manganoxyd	4,73	1,43	
Talkerde	1,65		
	<u>99,33</u>		

Hierbei wäre aber die Talkerde, ein sehr constanter, wenn auch meist nur geringfügiger Bestandtheil des Titanisens, außer Acht zu lassen.

Wenn das Erz in Wasserstoffgas nur den sämmtlichen Sauerstoff beider Oxyde des Eisens verlöre, so müßte der Verlust = 9,30 Proc. seyn. Wenn es von dem Sauerstoff des Eisenoxyds nur den Theil verliert, der nicht zur Verwandlung des Titanoxyds in Säure dient, so müßte der Verlust = 9,71 Proc. seyn. Da er nach I. 10,92 Proc. beträgt, so ist zu schliessen entweder: daß etwas Titansäure zu Oxyd reducirt, oder daß etwas Titanoxyd unverändert geblieben sey.

Meine Analysen beweisen, daß das T. von Gastein jedenfalls eine sehr einfache Zusammensetzung hat, und daß auf seine Constitution die Theorie Mosander's ebenso wohl wie die von H. Rose Anwendung finden kann.

Das Titaneisen von St. Christophe bei Bourg-d'Oisans im Dauphiné, gewöhnlich *Crichtonit* genannt, hat ganz genau die Zusammensetzung des Gasteiner. Nach Marignac<sup>1)</sup> ist das spec. Gewicht = 4,727 und die Mischung:

		Sauerstoff.
Titansäure	52,27	20,84
Eisenoxyd	1,20	0,36
Eisenoxydul	46,53	10,33
	<u>100.</u>	

## II. Von Layton's Farm, N. Amerika

Von dieser nicht näher bezeichneten Lokalität erhielt ich durch Hrn. Dr. Hörnes, Kustos des K. K. Mineralien-

1) *Ann. Chim. Phys.* III. Ser. XIV. 50.

kabinets in Wien ein Titaneisen, in chemischer Hinsicht das interessanteste von allen.

Das untersuchte Exemplar zeigte einzelne Krystallflächen, war von muschligem Bruch, gab ein braunschwarzes Pulver, und war nicht magnetisch.

Sein spec. Gew. fand ich in zwei Versuchen = 4,313 und 4,293, also niedriger als irgend ein anderes Titaneisen.

Ebenso auffallend war der geringe Verlust, den es im Wasserstoffgas erlitt,

nämlich in  $a = 4,91$  Proc.

in  $b = 4,80$  "

Zwei Chamäleonproben gaben an

Eisenoxydul 27,70 Proc.

28,05 "

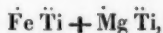
Und zwei Analysen:

	<i>a.</i>	<i>b.</i>	Mittel.
Titansäure	57,42	58,00	57,71
Eisenoxyd	30,32	29,37	29,80
Manganoxydul	0,90	0,90	0,90
Talkerde	12,92	14,50	13,71
	<u>101,46</u>	<u>102,77</u>	<u>102,12</u>

Nun sind 29,8 Proc. Eisenoxyd = 26,82 Eisenoxydul, so dafs offenbar gar kein Eisenoxyd vorhanden ist. Demnach wird das Resultat:

		Sauerstoff.
Titansäure	57,71	23,01
Eisenoxydul	26,82	5,95
Manganoxydul	0,90	0,20
Talkerde	13,71	5,48
	<u>99,14</u>	

Also ein Titaneisen mit 14 Proc. Talkerde, und dennoch, wenn man der gewöhnlichen Ansicht folgt, ganz einfach zusammengesetzt,

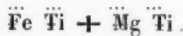


welche unter sich isomorph sind.

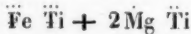
Dafs der Verlust bei der Reduktion nicht 5,95 Proc. erreicht, sondern um 1 Proc. darunter bleibt (obwohl ein-

mal der Versuch mit Hülfe eines stark ziehenden Windofens angestellt wurde), liegt wohl daran, daß in der Hitze eine nicht reducirbare Verbindung von Titansäure, Talkerde und etwas Eisenoxydul sich bildet. In der That war in dem Rückstand, den die reducirte Substanz beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure hinterließ, außer der Titansäure, über 15 Proc. des gesammten Eisengehalts, 85 Proc. der gesammten Talkerde und sämmtliches Mangan enthalten.

Wenn man nun versucht, auf dieses Titaneisen die Theorie H. Rose's anzuwenden, so stößt man wegen der Talkerde auf eine Schwierigkeit, die sich nur mittelst zweier jedenfalls sehr gewagter Hypothesen würde beseitigen lassen. Entweder nämlich muß man annehmen, daß es ein *Magnesiumsesquioxyd* gebe, von der Zusammensetzung der Thonerde und des Eisenoxyds, so daß das Titaneisen eine Verbindung

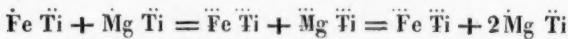


wäre, eine Annahme, die jedenfalls sehr gewagt ist, und durch kein anderweitiges Faktum unterstützt wird. Oder man muß dieses Titaneisen als



betrachten, wodurch aber der größte Vorzug von H. Rose's Theorie, die einfache Begründung der Isomorphie von Titaneisen und Eisenoxyd, wieder verloren geht.

Die berechnete Zusammensetzung ist für:



Titansäure	58,89	=	Titan	35,41
Eisenoxydul	26,42		Eisen	20,55
Talkerde	14,69		Magnesium	8,81
	100.		Sauerstoff	35,23
				100.

während die Analyse

Titan	34,70
Eisen	21,57
Magnesium	8,23

gegeben hat.

Wenn bei der Reduktion in Wasserstoff nur Titansäure, Talkerde und metallisches Eisen zurüblieben, müßte der Verlust 5,87 Proc. betragen.

### III. Vom Ilmengebirge bei Miask am Ural (Ilmenit).

Dieses Titaneisen ist dadurch wichtig geworden, daß G. Rose es als ein solches erkannte und an ihm die Isomorphie mit dem Eisenglanz nachwies <sup>1)</sup>, nachdem Kupffer, der die chemische Natur des Minerals nicht kannte, es irrtümlich für zwei- und eingliedrig gehalten hatte. Der Endkantenwinkel des Hauptrhomboëders ist:

nach Kupffer	=	85°	56'
» G. Rose	=	86	0
» Brooke	=	85	36
» Kokscharow	=	86	0

Das specifische Gewicht ist:

4,766	}	nach G. Rose.
4,768		
4,808		
4,85 — 4,89	»	Schmid.
4,811	}	» meinen Wägungen.
4,833		
4,873		

Es ist schwach magnetisch. Das Pulver ist schwarz mit einer deutlichen Neigung in braun.

Dieses Titaneisen ist mit sehr verschiedenen Resultaten von Mosander, Delesse <sup>2)</sup> und E. Schmid <sup>3)</sup> analysirt worden.

1) Diese Annal. 9, 286.

2) *Thèse sur l'emploi de l'analyse chimique etc.* p. 46.

3) Diese Ann. 84, 498.

	1.		2.	3.
	Mosander.		Delesse.	Schmid.
	a.	b. 1)		
Titansäure	46,92	48,01	45,4	31,61
Eisenoxyd	10,74	12,05	40,7	Fe 70,70
Eisenoxydul	37,86	36,39	14,1	Mn 0,90
Manganoxydul	2,73	2,46	—	103,01
Talkerde	1,14	0,61	—	
Kalkerde	—	0,25	0,5	
Chromoxyd	—	0,39	—	
Zinnsäure	—	—	0,5	
Bleioxyd	—	—	0,2	
	99,39	100,16	101,4	

Hiernach ist der Gehalt an

	1.	2.	3.
	a.	b.	
Eisenoxyd	52,91	52,48	56,36
			70,7

Ich habe Ilmenitkrystalle aus drei verschiedenen Sammlungen analysirt, jedoch so nahekommende Resultate erhalten, daß die Abweichungen obiger Analysen wohl in Versuchsfehlern beruhen. In der That habe ich selbst anfangs, ehe ich alle Vorsichtsmafsregeln bei der Analyse kannte, aus Ilmenit 37, sogar nur 30 Proc. Säure erhalten, allein der Rest war im Eisenoxyd enthalten, die Scheidung war unvollständig.

Der Verlust bei der Reduktion in Wasserstoffgas betrug:

11,50 und 11,91 Proc. in Mosanders,

11,73 „ 12,15 „ in meinen Versuchen,

Kalk, Chrom, Zinn und Blei fanden sich niemals vor.

Die erhaltenen Zahlen sind:

	Titansäure.	Eisenoxyd.	Manganoxydul.	Talkerde.
a)	43,43	54,25	2,72	0,42
b)	45,25	55,52		0,76
c)	46,61			
d)	49,39			

1) Nach Abzug von 2,8 Kieselsäure.

Eisenoxydul, durch die Chamäleonprobe

a) 35,55

b) 36,30

c) 37,72

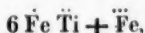
Betreffs der Titansäure sind die beiden extremen Werthe nicht in Rechnung zu nehmen. Das Mittel der übrigen giebt:

		Sauerstoff	oder
Titansäure	45,93	18,31	45,93
Eisenoxyd	14,30	4,29	54,88
Eisenoxydul	36,52	8,11	} 8,95      2,72
Manganoxydul	2,72	0,61	
Talkerde	0,59	0,23	
	<u>100,06</u>		<u>104,12</u>

Hierdurch wird die Richtigkeit von Mosanders Analysen bestätigt. Der Gewichtsverlust in Wasserstoffgas sollte  $= 4,29 + 8,11 = 12,4$  Proc. seyn, also nahe gleich dem gefundenen.

Als Ilmenit mit Chlorwasserstoffsäure und Kupfer behandelt wurde, ergaben sich als Aeq. des aufgelösten Metalls 6,18 Proc. Sauerstoff. Nun ist  $\frac{18,31}{4} = 4,58 + \frac{4,29}{3} = 1,43 = 6,01$  Proc., also ganz nahe die gefundene Menge.

Gleichwie bei den beiden vorhergehenden Titaneisen ist auch hier der Sauerstoff des Eisenoxyduls (Mn, Mg) gleich der Hälfte von dem der Titansäure, und zugleich doppelt so groß als der des Eisenoxyds. Der Ilmenit ist folglich nach Mosander



oder nach H. Roses Ansicht



In Mosander's Analysen ist der Sauerstoff

von  $\ddot{\text{Fe}} : \ddot{\text{R}}$

in  $a = 1 : 3,0$

in  $b = 1 : 2,4$

doch sind die Quantitäten beider Oxyde des Eisens nicht direkt bestimmt. (Vgl. das oben Angeführte).

## IV. Von Egersund in Norwegen.

Ein derbes Titaneisen, von schwarzer Farbe und fast schwarzem Pulver. Nicht magnetisch (H. Rose fand es stark, Mosander nur hie und da magnetisch).

Das spec. Gewicht ist:

4,739	}	nach G. Rose
4,750		
4,751	"	Breithaupt
4,787	"	Mosander
4,744	}	" meinen Versuchen.
4,791		

Dieses Titaneisen hat, wie schon angeführt wurde, bei der Analyse sehr verschiedene Resultate geliefert:

	1.			2. <sup>2)</sup>			3.
	H. Rose.			Mosander.			v. Kobell.
	früher		später <sup>1)</sup>				
	a.	b.	c.	a.	b.	c.	
Titansäure	51,12			39,16	43,29	41,11	43,24
Eisenoxyd	57,57	58,13	43,22	29,25	23,61	25,95	28,66
Eisenoxydul			13,86	27,32	29,77	29,06	27,91
Manganoxydul				0,21	—	—	99,81
Talkerde				2,31	1,22	1,94	
Kalkerde				0,96	0,51	0,49	
Cer u. Yttererde				—	—	0,58	
Chromoxyd				0,12	0,34	—	
	108,69			99,33 98,74 99,13			

Poggendorff machte zuerst die Bemerkung, dafs in 1 und 2 die Eisenmengen nahe übereinstimmen. Es ist in der That das Eisenoxyd

in 1	a = 57,57
1	b = 58,13
1	c = 58,62
2	a = 59,60
2	b = 56,69
2	c = 58,25
3	= 59,67

1) Corrigirt nach dem Atomgew. des Eisens. Entsprechend 58,62 Eisenoxyd.

2) Nach Abzug der Kieselsäure.



Der Verlust des Erzes in Wasserstoff beträgt

nach Mosander in a 15,04 Proc.

„ b 13,69 „

„ c 14,57 „

nach meinen Versuchen 12,76 „

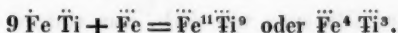
Meine Analysen haben ergeben:

Titansäure.	Eisenoxyd.	Eisenoxydul.	Talkerde.
51,04	52,92	39,00	0,35
51,55	53,31	39,87	0,46
		40,62	

Im Mittel:

		Sauerstoff.	
Titansäure	51,30	20,45	51,30
Eisenoxyd <sup>1)</sup>	8,87	2,66	53,12
Eisenoxydul	39,83	8,81	9,00
Talkerde	0,40	0,16	
	<u>100,40</u>		<u>104,82</u>

Der Sauerstoff von  $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}}:\text{Ti}$  ist  $= 1:3,4:7,7 = 0,8$   
2,7:6. Das einfache Verhältniß 1:3:6 als das nächste  
gibt



Im letzteren Falle würde es mit dem Ilmenit identisch  
seyn.

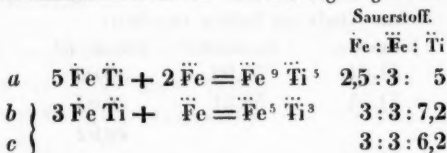
Der Sauerstoff der Eisenoxyde ist  $= 11,5$  Proc.; der  
Verlust in Wasserstoff betrug 12,76 Proc.  $\frac{20,45}{4} + \frac{2,66}{3} =$   
6,00. Die direkte Probe mit Kupfer gab 6,54.

Bei einer Scheidung durch kohlsauren Baryt erhielt  
ich 37,91 Proc. Eisenoxydul, also 10 Proc. mehr als von  
Kobell.

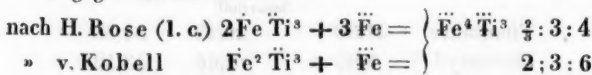
Eine durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure erhaltene  
Auflösung gab mit Natriumgoldchlorid eine sehr langsame  
Goldabscheidung, welche nach 14 Tagen einem Gehalt von  
21,76 Proc. Eisenoxydul entsprach, d. h. kaum mehr als  
der Hälfte des vorhandenen, aber doch fast anderthalb mal  
so viel, als H. Rose gefunden hatte.

1) Spuren von Mangan.

Die derbe Beschaffenheit dieses Titaneisens macht es erklärlich, daß es nicht an allen Stellen gleich zusammengesetzt ist. Mosander's Analysen stimmen indessen mit den meinigen insofern überein, daß der Sauerstoff von Eisenoxydul und Titansäure = 1 : 2 ist. Im Uebrigen geben sie:



Dagegen ist das Resultat



Diese Uebereinstimmung, zugleich mit der aus meinen Versuchen berechneten Formel ist merkwürdig, findet aber nur statt, wenn in H. Rose's Analyse der Verlust (43,73 Proc.) als Titansäure genommen wird.

#### V. Von Krageröe in Norwegen.

Auch dies Titaneisen war derb, dem vorigen sehr ähnlich. Sein spec. Gewicht fand ich = 4,701.

In Wasserstoffgas verlor es 12,96 Proc.

Titansäure.	Eisenoxyd <sup>1)</sup> .	Eisenoxydul <sup>2)</sup> .
47,23	55,45	39,16
46,60	56,00	40,48

Im Mittel

		Sauerstoff.	
Titansäure	46,92	18,71	46,92
Eisenoxyd	11,48	3,44	55,72
Eisenoxydul	39,82	8,84	} 9,33
Talkerde	1,22	0,49	1,22
	99,50		103,86

Der Sauerstoff der Eisenoxyde ist = 12,28 Proc. (gefunden 12,96).

1) Etwas Mangan enthaltend.

2) Chamäleonproben.

$\frac{18,71}{4} + \frac{3,44}{3} = 5,83$ . Der Versuch mit metallischem Kupfer gab 5,97 Proc.

Da der Sauerstoff von  $\text{Fe} : \text{R} : \text{Ti} = 1 : 2,7 : 5,5 = 1,1 : 3 : 6$ , also offenbar  $= 1 : 3 : 6$ , so hat das Titaneisen von Kragerö dieselbe Zusammensetzung wie das von Egersund, nur kommen die Versuche hier der Formel noch näher.

#### VI. Von der Iserwiese (Iserin).

Alle bisherigen Untersucher haben an diesen schwarzen Körnern große Verschiedenheiten in Betreff des Magnetismus, des spec. Gew. und der Zusammensetzung beobachtet. Klaproth erhielt aus einigen, deren spec. Gew.  $= 4,65$  war, etwa 30 Proc. Titansäure und 72 Proc. mit Oel geglühten Eisenoxyds. H. Rose analysirte später zwei größere Körner, und fand in dem

	sehr magnetischen	schwach magnetischen
Titansäure	53,50	
Eisenoxyd	56,28	53,54
	109,78	

Er nahm das Eisen als Oxydul (50,65 und 48,18 Proc.), und setzte den Ueberschufs in der ersten Analyse (4,15 Proc.) auf Rechnung eines Kalkgehalts in der angewandten Weinsäure.

G. Rose und Breithaupt bestimmten später das spec. Gewicht, und fanden

ein schwach magnetisches Korn	$= 4,68$ G. R.
desgl.	$= 4,756$ Br.
desgl.	$= 4,933$ Br.
ein stark magnet K.	$= 4,76$ G. R.

Ich untersuchte

A. Acht kleinere Körner, deren spec. Gew.  $= 4,752$  war.

B. Ein größeres Korn. Sp. G.  $= 4,676$ .

1) Diese Ann. 9, 291.

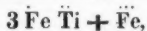
2) Schweigg. Journ. 54, 148.

	Eisenoxydul.		Sauerstoff.	
		d. Wasserstoff.	d. Kupfer.	
A. Chamäleon	29,20	14,38	6,69	
Jodprobe	29,21			
"	27,87			
B. Chamäleon:	30,57	14,40	7,57	
A.		Sauerstoff.		
Titansäure	37,13 = 37,13		14,80	
Eisenoxyd	60,84 ')	28,40	8,52	
Eisenoxydul		29,20	6,48	} 8,35
Manganoxydul	3,01	3,01	0,68	
Talkerde	2,97	2,97	1,19	
	103,95	100,71		
B.		Sauerstoff		
Titansäure	42,20 = 42,20		16,83	
Eisenoxyd	57,33	23,36	7,01	
Eisenoxydul		30,57	6,78	} 7,80
Manganoxydul	1,74	1,74	0,39	
Talkerde	1,57	1,57	0,63	
	102,84	99,44		

## Sauerstoff, durch Reduktion

	in Wasserstoff		durch Kupfer	
	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.
A. $8,52 + 6,48 = 15,00$	14,38	$\frac{14,8}{4} + \frac{8,52}{3} = 6,54$	6,69	
B. $7,01 + 6,78 = 13,79$	14,40	$\frac{16,83}{4} + \frac{7,01}{3} = 6,55$	7,57	

Hiernach geben beide Analysen das Resultat, dafs der Sauerstoff des Eisenoxyduls (Mn, Mg) halb so grofs wie der der Titansäure und gleich dem des Eisenoxyds ist. Der untersuchte Iserin ist mithin entweder



oder



d. h. gleich zwei von Mosander untersuchten Proben von Egersund. Bemerkenswerth ist hier die in ansehnlicher Menge vorhandene Talkerde.

- 1) Das Eisenoxyd enthielt etwas Titansäure, deren Abscheidung versäumt wurde.

Aber es giebt auch Iserin von abweichender Zusammensetzung, d. h. solchen, in welchem  $\text{Fe Ti}$  nicht angenommen werden kann. Wir werden weiterhin auf ihn zurückkommen.

#### VII. Von Lichtfield, Connecticut (Washingtonit).

Von Herrn Shepard erhielt ich ein Stück dieses Titaneisens, und zwar Fragmente von glanzlosen Krystallen, sechsseitigen Tafeln, deren abwechselnde Ecken durch die Flächen des Haupthomboëders abgestumpft sind. Dana fand den Endkantenwinkel  $= 86^\circ$ . Sie sind mit Glimmer verwachsen, brüchig, geben ein schwarzes Pulver, und sind schwach magnetisch. Das spec. Gewicht ist nach Dana  $= 5,016$ . Ich fand es nur  $= 4,986$ .

Dieses Titaneisen (jedoch von Washington, nahe bei Lichtfield), ist von Kendall<sup>1)</sup> und von Marignac<sup>2)</sup> untersucht worden.

	Kendall.		Marignac.	
		Sauerstoff.		Sauerstoff.
Titansäure	25,28	10,08	22,21	8,85
Eisenoxyd	51,84	15,55	59,07	17,72
Eisenoxydul	22,86	5,07	18,72	4,15
	<u>99,98</u>		<u>100.</u>	
Gesamtmenge				
d. Eisenoxyds	77,24		79,87	

Meine Versuche ergaben:

Verlust in Wasserstoffgas	= 22,16
Sauerstoff durch Kupfer	= 9,24
Eisenoxydul (Chamäleon)	= 20,36
„ „ (Jodprobe)	= 22,39
Titansäure	= 23,24
	= 21,29

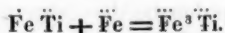
1) Dana Min. II. Edit. p. 527.

2) Ann. Chim. Phys. III. Sér. XIV. 50.

Oder vollständig

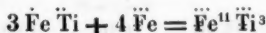
			Sauerstoff.
Titansäure	23,72 = 23,72		9,46
Eisenoxyd	78,59 = 53,71		16,11
Eisenoxydul		22,39	4,97
Manganoxydul	0,25	0,25	0,06
Talkerde	0,50	0,50	0,20
	<u>103,06</u>	<u>100,57</u>	

Der Sauerstoff von  $R : Ti : Fe$  ist  $= 1 : 1,8 : 3,1 = 1 : 2 : 3$ ,  
mithin



Der Verlust in Wasserstoffgas sollte 21,08 Proc., und  
der durch Kupfer angezeigte Sauerstoff nur 7,73 Proc. be-  
tragen haben.

Man sieht, daß Kendall und Marignac dieselbe Sub-  
stanz unter Händen hatten. Des Ersteren Analyse giebt  
obiges Sauerstoffverhältniß ebenfalls  $= 1 : 2 : 3$ , die Ma-  
rignac's  $= 1 : 2,1 : 4,3$  oder fast  $1 : 2 : 4$ , wonach die  
Formel



aus ihr abzuleiten wäre. Dieses krystallisirte Titaneisen  
hat also eine sehr einfache Formel. Bei ihrer Berechnung  
erhält man:

1 Atom Titansäure	=	501,5	=	25,70
1 " Eisenoxyd	=	1000,0	=	51,24
1 " Eisenoxydul	=	450,0	=	23,06
		<u>1951,5</u>		<u>100.</u>

Berechneter Verlust in Wasserstoff  $= 20,49$  Proc.

" Sauerstoffverlust d. Kupfer  $= 7,68$  "

Ohne Zweifel gehört das Titaneisen von *Tvedestrand*  
bei Arendal, dessen Krystallform G. Rose beschrieben hat,  
hierher.

Das spec. Gewicht ist  $= 4,931$  G. Rose,  
des magnetischen  $= 4,745$  }  
des unmagnetischen  $= 4,488^1)$  } Mosander.

1) Vielleicht soll es 4,848 heißen.

Die Analysen Mosander's <sup>1)</sup> sind, nach Abzug der Kiesel- säure und Kalkerde (wahrscheinlich müßte, des beige- mengten Granats wegen, auch etwas Eisen in Abzug kom- men):

	a.	b.
	Magnetische	Unmagnetische
	Krystalle.	
Zinnsäure	3,68	—
Titansäure	20,64	24,25
Chromoxyd	—	0,45
Eisenoxyd	55,86	60,16
Eisenoxydul	19,70	14,29
Talkerde	0,74	1,13
	<hr/> 100,62	<hr/> 100,28

Eisenoxyd im Ganzen 77,76      76,04

Die Unsicherheit einer Berechnung der relativen Menge beider Eisenoxyde, wie sie hier stattgefunden hat, dürfte gestatten, dieselbe unter der Voraussetzung zu controliren, welche nach meiner Erfahrung allgemein gültig ist, nämlich dafs der Sauerstoff von R : Ti = 1 : 2 ist. Man erhält dann:

	a.		b.		S.
	Sauerstoff.				
Zinnsäure	3,68	0,78	} 9,01	—	—
Titansäure	20,64	8,23		24,25	9,65
Chromoxyd	—			0,45	0,13
Eisenoxyd	56,70		17,01	54,17	16,25
Eisenoxydul	18,90	4,20	} 4,50	19,69	4,37
Talkerde	0,74	0,30		1,13	0,45
	<hr/> 100,66			<hr/> 99,69	

Dann ist der Sauerstoff von



in  $a = 1 : 2 : 3,8$  vielleicht  $1 : 2 : 4$

„  $b = 1 : 2 : 3,4$  „  $1 : 2 : 3$ ,

entsprechend den beiden oben angeführten Formeln.

- 1) Von Kobell führt eine Analyse H. Rose's von dem Arendaler T. an (J. f. pr. Chem. 14, 409), welche 48,95 Titansäure und 51,05 Eisenoxydul gegeben habe. H. Rose hat aber nie eine solche Analyse ge-

Uebrigens steht meine Correktion beider Analysen mit dem von Mosander gefundenen Verlust in Wasserstoff recht gut im Einklang. Derselbe ist nämlich

	Gefunden.	Berechnet.
$a =$	21,29 Proc.	21,21 Proc.
$b =$	21,03    "	20,62    "

Auch ein von Smith<sup>1)</sup> untersuchtes, zu *Nikaria* mit Smirgel vorkommendes Titaneisen, aus welchem 23 Proc. Titansäure und 74 Eisenoxyd erhalten wurden, scheint hierher zu gehören. Doch ist die Analyse viel zu ungenau für eine Berechnung.

#### VIII. Von Eisenach am Thüringer Wald.

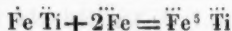
Ein derbes Titaneisen, sonst dem vorigem sehr ähnlich, nesterweise in dem Granitconglomerat (Rothliegenden) des nordwestlichen Theils vom Thüringer Walde vorkommend und von Herrn Prof. Senfft mir mitgetheilt. Es ist nicht magnetisch, liebt ein schwarzes Pulver, und hat ein spec. Gewicht = 5,060.

Zwei Jodproben gaben

Eisenoxydul 12,58 Proc.  
12,60    "

			Sauerstoff.
Titansäure	16,20 = 16,20		6,46
Eisenoxyd	83,91    69,91		20,97
Eisenoxydul		12,60    2,80	} 3,19
Manganoxydul	0,77    0,77	0,17	
Talkerde	0,55    0,55	0,22	
	101,43   100,03		

Der Sauerstoff von Fe : Ti : Fe ist = 1 : 2 : 6,5, also wohl = 1 : 2 : 6. Demnach ist dieses Titaneisen



macht. Breithaupt ciirt (Schweigg. Journ. 54, 154) ebenfalls zwei solche Analysen mit 48,46 — 48,95 Titansäure und 51,05 — 51,54 Eisenoxydul, die in diesen Ann. 9, 289 stehen sollen, und verwechselt also damit das T. von Egersund.

1) *Ann. d. Mines. IV. Sér. XVIII*, 305.



	Gefunden.	Berechnet.
Verlust in Wasserstoff	24,00	23,77
Sauerstoff durch Kupfer	9,10	8,60

Es scheinen diesem Titaneisen noch drei andere in der Zusammensetzung nahe zu stehen.

1) *Von Uddewalla* in Schweden. Derb, schwach magnetisch. Plantamour<sup>1)</sup> fand 24,55 Proc. Sauerstoffverlust in Wasserstoffgas, und erhielt 15,56 Titansäure und 83,86 Eisenoxyd = 99,42 Proc.; wäre die Analyse genau, so hätte sie einen Ueberschufs geben müssen. Berechnet man die relative Menge der beiden Oxyde aus der Titansäure, so erhält man:

		Sauerstoff.	
Titansäure	15,56	6,20	2
Eisenoxyd	68,31	20,49	6
Eisenoxydul	14,00	3,10	1
	<u>97,87</u>		

Es scheint also dem T. von Eisenach ganz gleich zu seyn.

2) *T. vom Horrsjöberg in Wermland*; in kleinen schwach magnetischen Körnern, nach Igelström<sup>2)</sup> 15,76 Titanoxyd und 84,24 Eisenoxyd enthaltend. Dies giebt

			Sauerstoff.	
Titansäure	17,51 = 17,51	6,98	2	
Eisenoxyd	84,24	66,77	20,03	6
Eisenoxydul		15,72	3,49	1
	<u>101,75</u>	<u>100,00</u>		

Mithin gleich dem vorigen.

3) *Titaneisen von Aschaffenburg*, derb, blättrig, meist polarisch magnetisch, schon von Klaproth, später von v. Kobell untersucht. Spec. Gew. = 4,74 Kl., 4,78 v. K. v. Kobell fand:

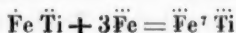
		Sauerstoff.	
Titansäure	14,16 <sup>3)</sup>	5,64	
Eisenoxyd	75,00	22,50	
Eisenoxydul	10,04	2,23	} 2,41
Manganoxydul	0,80	0,18	
	<u>100.</u>		

1) Journ. f. pr. Chem. 24, 302.

2) Öfversigt 1854, No. 3. Journ. f. pr. Chem. 64,62

3) Aus dem Verlust.

Wäre die Titansäure direkt bestimmt worden, so liefse sich eine Correction anbringen, da sicherlich etwas mehr Eisenoxydul vorhanden ist. Jedoch schon so sieht man, dafs der Sauerstoff von  $\text{Fe}:\ddot{\text{Ti}}:\ddot{\text{Fe}}$  wohl  $= 1:2:9$  ist, d. h. dafs die Formel



seyn wird.

#### IX. Von Snarum in Norwegen.

Ein derbes Titaneisen, Begleiter des von mir <sup>1)</sup> beschriebenen *Völknerits* (Hydrotalkits), aus dem Serpentinlager von Snarum. Spec. Gew. = 4,943.

Verlust in Wasserstoffgas = 25,74 Proc.

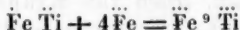
Eisenoxydul durch Chamäleon = 7,53 — 8,35 — 8,70 Proc.

Im Uebrigen gab die Analyse:

			oder	Sauerstoff.
Titansäure	10,02 = 10,02		10,47	4,13
Eisenoxyd	86,64	77,17	80,63	24,19
Eisenoxydul		8,52	8,90	1,97
Talkerde	1,33	1,33	100.	
Thonerde	1,46	1,46		
	<u>99,45</u>	<u>98,50</u>		

Thonerde und ein Theil der Talkerde gehören beigemengtem Völknerit an.

Der Sauerstoff von  $\text{Fe}:\ddot{\text{Ti}}:\ddot{\text{Fe}}$  ist  $= 1:2,1:12,3$ , d. h.  $= 1:2:12$ . Das T. von Snarum ist mithin



Der Sauerstoff der Eisenoxyde ist = 26,16, während 25,74 gefunden wurden. Ferner ist  $\frac{4,13}{4} + \frac{24,19}{3} = 9,09$  Proc. Sauerstoff. Die Probe mit Kupfer hatte 9,30 Proc. ergeben.

#### X. Aus dem Binnenthal im Wallis.

Ich erhielt ein Stück dieses Titaneisens, dem etwas Quarz und Glimmer anhaften, vor dreizehn Jahren bei einem Auf-

1) Diese Ann. 97, 296.

enthalt in Viesch in Wallis. Es zeigt die Endfläche, gestreift parallel den Kanten mit dem Haupthomboëder, dessen Flächen theilweise wahrzunehmen sind. Auf jener ist es stark glänzend, gleich dem Eisenglanz, dem auch die ganze Masse ähnlich ist.

Das spec. Gewicht ist = 5,127 oder nach einer neueren Bestimmung = 5,150

Ich habe eine Analyse dieses Titaneisens, bei welcher auf die Oxyde des Eisens keine Rücksicht genommen war, bereits vor zehn Jahren mitgetheilt <sup>1)</sup>.

Der Gehalt vom Eisenoxydul fand sich = 8,60 Proc.; der Verlust in Wasserstoff betrug 27,0 Proc.

	früher.	später.	Mittel.	Sauerstoff.
Titansäure	9,53	8,82	9,18 = 9,18	3,66
Eisenoxyd	91,42	91,52	91,47	81,92
Eisenoxydul				8,60
	100,95	100,34	100,65	99,70

Hier ist der Sauerstoff von  $\text{Fe}:\text{Ti}:\text{Fe} = 1:1,9:12,8$ , also ebenfalls =  $1:2:12$ , so daß dieses Titaneisen dem von Snarum gleich zusammengesetzt ist.  $\frac{3,66}{4} + \frac{24,57}{3} = 9,20$ . Durch Kupfer fand ich 9,51 Proc. Sauerstoff. Derjenige der Eisenoxyde beträgt 26,48 Proc., während der Versuch 27,0 ergeben hat.

#### XI. Vom St. Gotthardt. Eisenrose.

Die bekannte Eisenrose unterscheidet sich vom Eisenglanz schon durch die schwarze Farbe ihres Pulvers. Das spec. Gewicht ist

nach Breithaupt = 5,005 — 5,009

nach meinen Wägungen früher = 5,209

an anderen Stücken später = 5,187

Eine Analyse v. Kobell's hatte gegeben

		Sauerstoff.
Titansäure	12,67	5,05
Eisenoxyd	82,49	24,75
Eisenoxydul	4,84	1,07
	100.	

1) III. Suppl. zu meinem Handwörterb. S. 122.

Die Gesamtmenge des Eisens als Oxyd beträgt 87,87 Proc.

Der Sauerstoff von  $\text{Fe} : \text{Ti} : \text{Fe}$  ist nahe  $= 1 : 5 : 25$ . Betrachtet man mit v. Kobell die beim Auflösen sich abscheidende Titansäure als beigemengt, so giebt dies Titaneisen nur 9,66 Proc. derselben, neben 90,9 Eisenoxyd. Aber auch dann ist noch immer jenes Verhältniß  $= 1 : 3$ .

Ich habe schon vor längerer Zeit ein Exemplar der Eisenrose untersucht (a), welches ich von Hrn. Wiser in Zürich erhielt; und neuerlich ein anderes (b). Beide waren nicht magnetisch. In der ersten Analyse ist auf die Bestimmung beider Oxyde keine Rücksicht genommen.

Bei b betrug der Verlust in Wasserstoff 26,90 Proc.

Die Menge des Eisenoxyduls

durch Chamäleon 8,41  
durch die Jodprobe 7,63.

	a.	b.		Sauerstoff.
Titansäure	8,10	9,10 = 9,10		3,63
Eisenoxyd	93,70	91,89	83,41	25,02
Eisenoxydul			7,63	1,69 }
Manganoxydul		0,44	0,44	0,10 }
Talkerde		Spur	Spur	1,79
	<u>101,80</u>	<u>101,43</u>	<u>100,58</u>	

Das Sauerstoffverhältniß ist hier  $= 1 : 2,0 : 14$ . Setzt man  $1 : 2 : 12$  dafür, so ist die Eisenrose den beiden vorigen gleich.

### XIII. Titaneisen oder Eisenglanz von Krageröe.

Bei der Isomorphie beider Mineralien kann es nicht befremden, den Titangehalt sich immer mehr vermindern zu sehen, so daß es ungewiß bleibt, ob eine derartige titanarme isomorphe Mischung zu dem einen oder anderen gerechnet werden muß.

Dieser Fall tritt bei dem bisher sogenannten *Eisenglanz* von Krageröe ein, bei welchem G. Rose das höchste spec. Gewicht, noch etwas höher, als bei dem von Elba fand.

Ein von Demselben mir übergebenes größeres Bruchstück zeigte zwei parallele sehr glänzende Flächen mit dreiseitiger Streifung, wahrscheinlich die Endflächen; von sonstigen nur schwache Andeutungen. Es war sehr schwach magnetisch. Das spec. Gewicht ist

5,230 nach G. Rose,

5,2406 nach meinen Wägungen,

also noch etwas größer, und doch kann das Mineral mit gleichem Recht ein Titaneisen heißen. Das Pulver ist braunschwarz.

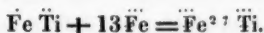
Der Verlust im Wasserstoffgas war = 28,94 Proc., zum Beweise, daß es kein reines Eisenoxyd seyn kann.

Die Eisenprobe mit Chamäleon gab 3,26 Proc., die mit Jod 2,70 Proc.

Das Resultat der Analyse ist:

			Sauerstoff.
Titansäure	3,55 =	3,55	1,41
Eisenoxyd	97,25	93,63	28,09
Eisenoxydul		3,26	0,72
	<u>100,80</u>	<u>100,44</u>	

Das Sauerstoffverhältniß von Fe : Ti : Fe ist = 1 : 2 : 39, die Formel also



Gewiß hat der *Eisenglanz aus dem Tavetschthal* in Graubünden (haplotypes Eisenerz nach Breithaupt) eine ähnliche Zusammensetzung. Sein spec. Gewicht, nach Breithaupt = 4,91, wenn auch wohl zu niedrig bestimmt, deutet schon darauf hin, daß es kein reiner Eisenglanz ist, auch rechnete Jener es schon zu den Titaneisen. v. Kobell fand darin <sup>1)</sup> 10 Proc. Titansäure, glaubt aber, daß davon der größere Theil dem Rutil angehöre, mit welchem das Mineral regelmäsig verwachsen ist, so daß er nur 3,57 Proc. als wirklichen Bestandtheil ansieht. Von Eisenoxydul fand er nur Spuren. Eine Prüfung mittelst der neueren viel empfindlicheren Methoden würde wohl auch hier bestä-

1) Journ. f. pr. Chem. 14, 407.

tigen, was ich bei allen angeführten Titaneisen constant gefunden habe, und was auch eine nothwendige Folge von H. Rose's Theorie ist; dafs nämlich so viel Eisenoxydul gefunden werden mufs, als zu Fe Ti gehört. Und dies würde genau so viel wie in dem Mineral von Krageröe, nämlich  $3\frac{1}{4}$  Proc. seyn.

### XIII. Eisenglanz von Elba.

Nach einer Bemerkung von H. Rose<sup>1)</sup> hat Berzelius schon vor langer Zeit in den meisten Eisenglanzen, z. B. in dem von Elba, mehrere Procente Titansäure gefunden. Diefs veranlafste mich zu einer Prüfung dieses Eisenglanzes.

Buntangelaufene Krystalle, sehr schwach magnetisch, zeigten |ein spec. Gewicht = 5,241. Ihr Pulver verlor im Wasserstoffstrom 30,1 Proc., und das reducirte Eisen hinterliefs beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure einen geringen Rückstand, 0,37 Proc. des Erzes betragend, der vor dem Löthrohr die Reaktionen der Kieselsäure und der Titansäure gab.

Andere sehr scharfe, reine, starkglänzende Krystalle zeigten ein spec. Gew. = 5,283 (G. Rose fand es an ganzen Krystallen = 5,191 — 5,214; Breithaupt giebt 5,261 als höchste Zahl beim Eisenglanz). Sie wurden ebenfalls vom Magnet schwach angezogen; ihr Pulver verlor bei der Reduktion 30,0 Proc., und das reducirte Eisen hinterliefs nur 0,3 Proc. eines weissen Pulvers, das vor dem Löthrohr sich wie Kieselsäure, ohne Anzeichen von Titan verhielt. Dagegen enthält dieser Eisenglanz 0,46 Proc. Talkerde.

Auch ein wenig *Eisenoxydul* fehlt dem Elbaer Eisenglanz nicht. Zwei Chamäleonproben ergaben 0,67 — 0,81 Proc. desselben.

### XIV. Eisenglanz vom Vesuv.

Sehr schöne, dicktafelartige Krystalle, welche ich Herrn G. Rose verdanke, und an denen nichts fremdartiges zu entdecken war, von dunkelbraunem Pulver, besitzen das

1) Diese Ann. Bd. I, S. 81.

*höchste spec. Gewicht, welches am Eisenglanz vorkommt, nämlich 5,303.*

Es befremdete mich, daß das Pulver bei der Reduction nicht so viel wie reines Eisenoxyd (30 Proc.), sondern nur 29,46 Proc. verlor. Das reducirte Eisen löste sich in verdünnten Säuren vollständig auf, gab aber bei der weiteren Analyse 0,74 Proc. Talkerde. Der geringere Sauerstoffgehalt beruht aber hier auf einem ansehnlichen Gehalt an *Eisenoxydul*, von welchem die Chamäleonprobe 3,11 Proc. anzeigte. Hiernach enthält dieser krystallisirte Eisenglanz

			Sauerstoff	
Eisenoxyd	96,15	28,84	}	29,53
Eisenoxydul	3,11	0,69		
Talkerde	0,74			
	100.			

Die Differenz im Sauerstoffgehalt macht also nur 0,07 Proc. aus.

Sehr auffallend war es, daß das grobe Pulver dieses Eisenglanzes vom Magnet sehr lebhaft angezogen wird. Ich rieb daher den Rest der Krystalle sehr fein, und zog sie mittelst eines Magnetstabs unter Wasser aus. Der ausgezogene und getrocknete Antheil hatte die Farbe des Ganzen, *verlor aber in Wasserstoffgas nur 28,21 Proc.* Die geringe Menge der Substanz gestattete keine weiteren Versuche, indessen ist so viel klar, daß dieser Theil sehr reich an Eisenoxydul seyn muß. Denn eine Substanz, welche aus 71,8 Eisen und 28,2 Sauerstoff besteht, enthält 77 Proc. Eisenoxyd und 23 Proc. Eisenoxydul, d. h. sie besteht aus 2 At. Eisenoxydul und 3 At. Eisenoxyd.

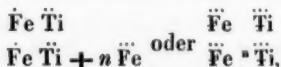
Man kann den Eisenoxydulgehalt des Eisenglanzes in zweifacher Art erklären. Entweder enthält das Mineral Magneteisen beigemengt, aus welchem oder mit welchem gleichzeitig der reine Eisenglanz sich bildete. Oder Eisenoxyd ist isomorph mit Eisenoxydul, eine Ansicht, die mit demjenigen ganz in Einklang steht, was ich in meiner Abhandlung über Augit und Hornblende aus den Analysen die-

ser Mineralien geschlossen habe, nämlich die Isodimorphie der Monoxyde und Sesquioxyde.

Es wird dieser Gegenstand noch weiterhin bei den merkwürdigen Oktaëdern von Eisenglanz, die ebenfalls am Vesuv sich gebildet haben, zur Sprache kommen.

**Titaneisen von abweichender Zusammensetzung.**

Während alle krystallisirten und derben Titaneisen, die im Vorhergehenden behandelt sind, eine allgemeine Formel geben, entweder



kommen allerdings auch anders zusammengesetzte vor. Allein dieselben sind entweder derb oder doch nicht deutlich erkennbar krystallisirt, so daß man nicht wissen kann, ob sie reine Verbindungen oder Gemenge sind.

*I. Iserin.* Unter mehreren Pfunden Iserinkörner konnte ich einige auslesen, welche in ihren abgerundeten Umrissen doch an die Oktaëderform erinnern, wobei der Gedanke an eine rhomboëdrische Combination mit der Endfläche näher liegt, als an reguläre Oktaëder.

Vier solcher Körner zeigten als grobes Pulver ein spec. Gew. = 4,400, also ein viel geringeres, als die beiden oben beschriebenen Abänderungen. Das Pulver wurde vom Magnet ziemlich stark angezogen.

In Wasserstoffgas war der Verlust = 10,54 Proc., also auch viel geringer als früher. Die Chamäleonprobe lieferte 26 Proc. Eisenoxydul. Diefs nebst den Resultaten der Analyse selbst giebt:

			Sauerstoff.	
Titansäure	57,19	= 57,19		22,80
Eisenoxyd	44,57	15,67		4,70
Eisenoxydul		26,00	5,77	} 6,46
Talkerde	1,74	1,74	0,69	
	103,50	100,60		

Der Sauerstoff der Eisenoxyde ist nach der Analyse also = 10,47 (gefunden 10,54).



Hier ist also die Menge der Titansäure um 15, resp. 20 Proc. größer, als in den oben angeführten Analysen, um 3 Proc. größer, als sie H. Rose in einem sehr magnetischen Korn fand. Aber auch das Verhältniß des Eisenoxyduls zur Titansäure ist hier ein ganz anderes. Es verhalten sich nämlich  $6,46 : 4,70 : 22,80 = 4,1 : 3 : 14,5$ , d. h. die Basen zusammen enthalten halb so viel Sauerstoff, als die Säure ( $4,70 + 6,46 = 11,14$  ist  $= \frac{22,32}{2}$ ). Dieser Iserin wäre also ein Titanat von Eisenoxydul und Eisenoxyd,



Natürlich läßt sich eine solche Formel nicht nach der Theorie H. Rose's umwandeln. Denn wenn man auch annehmen wollte, daß eine solche aus 7 At. Eisen, 6 At. Titan und aus Sauerstoff bestehende Substanz von letzterem nicht 21 At. sondern nur  $19\frac{1}{2}$  enthalte, d. h.



sey, so läßt sich doch eine solche Annahme durch die Analyse widerlegen.

Die Titensäure, als Titanoxyd vorausgesetzt, entsteht durch Aufnahme von  $\frac{1}{4}$  ihres Sauerstoffs, indem sie so viel Eisenoxydul erzeugt, daß dessen Sauerstoff doppelt so groß als dieser Antheil ist. Nun sind  $\frac{22,8}{4} = 5,7$  Sauerstoff; das entstandene Eisenoxydul enthält mithin 11,4, was 51,8 Proc. Eisenoxydul, entsprechend 57,5 Eisenoxyd ausmacht. Hier kann mithin von Fehlern der Analyse nicht entfernt die Rede seyn.

Wenn dieser Iserin ein Gemenge wäre, so könnte nur freie Titansäure beigemengt seyn, und zwar, wie eine leichte Rechnung lehrt, 28,19 Proc. Eine solche Annahme dürfte aber um so weniger wahrscheinlich seyn, als dieß Mineral offenbar krystallisirt, wenn auch nicht mehr deutlich erkennbar ist. Ich bin der Ansicht, daß es eine titansaure Verbindung beider Oxyde des Eisens ist. Sollten sich Exemplare von der Form der übrigen Titaneisen finden, so sehe ich darin nur eine Bestätigung der bei Augit und Horn-

blende gefundenen Isomorphie der Salze von R und R̄, dort der Silicate, hier der Titanate.

II. *Titaneisen aus dem Basalt von Unkel.* In einer kleinen vor 17 Jahren publicirten Notiz <sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dafs dieses früher »schlackiges Magneteisen« genannte Mineral 11 Proc. Titansäure enthält. Bei der Analyse war die Methode der Scheidung mittelst kohlensauren Baryts angewandt; schon dieser Umstand machte eine Wiederholung wünschenswerth.

Das Mineral erscheint durchaus derb, von muschligem Bruch, und hat ein spec. Gew. = 4,905.

Der Reduktionsverlust in Wasserstoff betrug in

a 23,02 Proc.

b 22,42    »

An Eisenoxydul wurde gefunden:

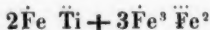
durch Chamäleon 37,23 Proc.

37,20    »

durch Jod 36,30    »

	a.	b.	Mittel	Sauerstoff
Titansäure	8,00	8,53	8,27 = 8,27	3,30
Eisenoxyd	93,68	92,63	93,16 51,81	15,54
Eisenoxydul			37,22	8,26
Manganoxydul	2,06	2,00	2,03 2,03	0,46
Talkerde	0,71	0,84	0,78 0,78	0,31
	104,45	104,00	104,24 100,11	

Die Sauerstoffmengen verhalten sich = 1 : 4,7 : 2,7. Setzt man dafür 1 : 4,5 : 2,75, so enthält die Substanz 2Ti, 6Fe, 11Fe, möglicherweise als



zu denken. Bemerkenswerth ist jedenfalls der Ueberschufs an Eisenoxydul, im Vergleich zum Magneteisen.

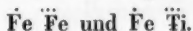
Ganz dieselbe Verbindung hat Rhodius <sup>2)</sup> aus dem zersetzten Basalt des Virnebergs bei Rheinbreitbach untersucht, und daraus 9,63 Titansäure und 94,12 Eisenoxyd erhalten.

1) Diese Ann. 53, 129.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 63, 218.

Leider ist das in der Auflösung vorhandene Eisenoxydul nicht bestimmt worden.

Ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht, daß man diese beiden Substanzen als *Magneteisen* betrachten könne, in welchem ein Theil des Eisenoxyds durch Titanoxyd ersetzt sey, d. h. als isomorphe Mischungen von



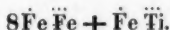
Man erhält dann:

		Unkel.					
		Sauerstoff					
Titanoxyd	7,45	2,47	} 20,48	2,8			
Eisenoxyd	60,03	18,01					
Eisenoxydul	29,80	6,61	} 7,38	1			
Manganoxydul	2,03	0,46					
Talkerde	0,78	0,31					
<u>100.09.</u>							

		Rheinbreitbach.			
		Sauerstoff			
Titanoxyd	8,69	2,80	}	21,18	
Eisenoxyd	61,27	18,38			
Eisenoxydul	31,80				7,06
		<u>101,76</u>			

während die Analyse 51,86 Eisenoxyd und 40,27 Oxydul hätte geben müssen.

Beide wären



III. *Titanhaltiger Eisensand.* Klaproth, Cordier u. A. haben zahlreiche Abänderungen jener mehr oder weniger feinen schwarzen magnetischen Körner untersucht, welche in vulkanischen Gegenden, am Ufer von Seen und Flüssen vorkommen. Da sie leicht aus verschiedenen Mineralien bestehen können (Magnet-, Titan-, Chromeisen etc.), so hat ihre Analyse ein untergeordnetes Interesse. Ich theile hier nur eine solche von dem feinen sehr magnetischen Eisensande mit, welchen ich am Ufer des *Müggelsee's* oberhalb Berlin gesammelt habe, wo er, besonders nach Nordwestwinden, dem weißen Quarzsand wie ein schwar-

zes Band aufliegt. Er läßt sich mittelst des Magnets unter Wasser von Quarzkörnern befreien, und bildet feine schwarze Körner, die unter dem Mikroskop sich theils in unbestimmten Umrissen, theils als deutliche an den Kanten abgerundete anscheinend reguläre Octaëder darstellen.

Das spec. Gew. = 5,075. Das Pulver ist schwarz.

Verlust in Wasserstoffgas			25,60 Proc.
Eisenoxydul durch Chamäleon	30,14	"	
Eisenoxydul durch Jod	30,35	"	
		Sauerstoff	
Titansäure	5,20 = 5,20		2,07
Eisenoxyd	94,97	61,36	18,41
Eisenoxydul		30,25	6,71
Manganoxydul	1,23	1,23	0,27
Talkerde	0,48	0,48	0,19
	101,88	98,52.	

Der Sauerstoff der Eisenoxyde ist also = 25,12 (gef. 25,60).

Nimmt man die Titansäure als  $\text{Fe Ti}$  an, so bleibt gerade Magneteisen übrig, so dafs das Ganze durch



bezeichnet wird, wenn es auch wohl nur ein Gemenge ist.

In regulären Formen krystallisirende Eisenoxyde.

Dafs es Titaneisen von regulärer Form (Octaëder, Würfel) gebe, wird zwar behauptet, ist jedoch niemals durch eine Analyse nachgewiesen; meine Bemühungen, solche Krystalle zu erlangen, sind bisher fruchtlos gewesen.

#### Magneteisen.

Das wichtigste regulär krystallisirte Erz dieser Art. Bekanntlich hat Berzelius dargethan <sup>1)</sup>, dafs es Oxydoxydul,  $\text{Fe Fe}$ , ist, obwohl die benutzten schwedischen Erze nicht so rein waren, dafs die Resultate ganz genau seyn

1) Schweigg. Journ. 15, 290.

konnten. Seine Berechnung gründete sich auf die Quantität Eisenoxyd, welche er aus dem Magneteisen nach vollständiger Oxydation desselben erhielt.

Als v. Kobell <sup>1)</sup> später in sehr reinen Magneteisenkrystallen aus dem Zillerthal nach Fuchs's Methode beide Oxyde direkt bestimmte, bekam er sie in einem solchen Verhältniß, daß das Oxyd nicht dreimal, sondern viermal so viel Sauerstoff als das Oxydul enthielt. Der Unterschied ist:

$$\begin{array}{rcl} & \text{Fe} \ddot{\text{Fe}} & \\ 3 \text{ At. Eisen} & = 1050 & = 72,41 \\ 4 \text{ " Sauerstoff} & = 400 & = 27,59 \\ \hline & 1450 & 100. \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ At. Eisenoxyd} & = 1000 & = 68,97 \\ 1 \text{ " Eisenoxydul} & = 450 & = 31,03 \\ \hline & 1450 & 100. \end{array}$$

$$100 \text{ Fe} \ddot{\text{Fe}} = 103,45 \ddot{\text{Fe}}$$

$$\begin{array}{rcl} & \text{Fe}^3 \ddot{\text{Fe}}^4 & \\ 11 \text{ At. Eisen} & = 3850 & = 71,96 \\ 15 \text{ " Sauerst.} & = 1500 & = 28,04 \\ \hline & 5350 & 100 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} 4 \text{ At. Eisenoxyd} & = 4000 & = 74,77 \\ 3 \text{ " Eisenoxydul} & = 1350 & = 25,23 \\ \hline & 5350 & 100. \end{array}$$

$$100 \text{ Fe}^3 \ddot{\text{Fe}}^4 = 102,8 \ddot{\text{Fe}}$$

v. Kobell erhielt nämlich 74,08 — 75,52 Proc. Oxyd, und später <sup>2)</sup> aus nicht ganz reinem Arendaler Magneteisen

		Sauerstoff		
Eisenoxydul	21,48	4,77	}	5,22 1
Manganoxydul	2,00	0,45		
Eisenoxyd	73,84	22,15		4,2

Indessen gab er mit Rücksicht auf die von Abich damals untersuchte Spinellgruppe zu, daß die Formel  $\text{Fe} \ddot{\text{Fe}}$

1) Ebend. 62, 195.

2) Ebend. 64, 429.

die richtigere sey. Da jedoch seine späteren Versuche <sup>1)</sup> wieder 75 Proc. Eisenoxyd in den Tyroler Krystallen gaben, so nahm er wenigstens für diese seine frühere Formel an, und überließ es Anderen, darzuthun, ob etwas Eisenoxyd beigemengt sey.

Vermittelt metallischen Kupfers fand sodann Fuchs <sup>2)</sup>, daß 100 Th. Magneteisenstein = 102,83 Eisenoxyd sind, und daß sie 68,46 Proc. desselben schon enthalten. Die Zahlen zeigen, daß diese Methode nicht für genaue Versuche paßt, da die erste Zahl für  $\text{Fe}^3 \text{Fe}^4$ , die zweite für  $\text{Fe} \text{Fe}$  spricht.

Ich habe mich mit der Untersuchung von Magneteisensteinen weniger in der Absicht beschäftigt, die Richtigkeit von Berzelius's Annahme zu beweisen, welche dessen nicht bedarf, obwohl es nicht überflüssig war, die neueren volumetrischen Methoden an diesem Mineral zu probiren, sondern hauptsächlich, um sie auf einen *Titangehalt* zu prüfen. Karsten <sup>3)</sup> will nämlich dieses Metall in octaëdrisch krystallisirtem Magneteisen aus dem Zillerthal und von Dannemora gefunden haben.

#### I. Vom Greiner im Zillerthal.

Schöne Octaëder, in Chloritschiefer eingewachsen. Ihr spec. Gewicht ist = 5,148.

Verlust in Wasserstoff: 25,71 — 26,63 Proc.

Eisen als Oxyd bestimmt: 101,33 = 70,93 Eisen

Eisenoxydul:

durch Chamäleon:	durch Jod:
32,82 Proc.	32,76 Proc.
32,54 "	

Diese letzteren Proben gaben also etwas zu viel Eisenoxydul, wogegen die geringere Menge Eisen und Sauerstoff von fein eingesprengten Chloritblättchen herrührt, welche beim Auflösen des reducirten Eisens zurückblieben. *Titan-säure liefs sich nicht auffinden.*

1) Journ. f. pr. Chem. 1, 86.

2) Ebend. 17, 169.

3) Dessen Archiv Bd. 16, S. 17.

Als eine Probe mit Chlorwasserstoffsäure und metallischem Kupfer ohne Erwärmung behandelt wurde, entsprach das aufgelöste Kupfer 7,00 Proc. Sauerstoff, d. h. 70 Proc. Eisenoxyd.

## II. Von Traversella.

Granatoöder. Spec. Gewicht = 5,106.

Verlust in Wasserstoff = 26,54 Proc.

Beim Auflösen des reducirten Eisens blieben 1,6 Proc. Rückstand, worin Kieselsäure, aber keine Titansäure enthalten war. Als das Eisen oxydirt und durch Ammoniak gefällt war, fanden sich noch 0,18 Proc. Talkerde. Die Menge des Eisens, als Oxyd bestimmt, war 101,77 Proc. = 71,24 Eisen.

### Eisenoxydulbestimmung

durch Chamäleon.	durch Jod.
29,16 Proc.	27,18 Proc.
31,18 "	27,32 "
	27,61 "

## III. Von Balmy im Alathal.

Gleichfalls Granatoöder. Spec. Gew. = 5,185.

Verlust in Wasserstoff = 27,14 Proc., nur um 0,45 Proc. von der Rechnung abweichend. Allein diese Krystalle waren auch sehr rein; das reducirte Eisen hinterließ beim Auflösen nur eine unwägbare Spur.

### Eisenoxydul

durch Chamäleon.	durch Jod.
30,24 Proc.	30,93 Proc.

Es ist dies wohl diejenige unter allen Analysen, welche die Richtigkeit der Formel am genauesten beweist.

## IV. Von der Stopfeskuppe bei Eisenach.

Senfft führt an <sup>1)</sup>, daß auf dem bekannten Basalt, der dort gangförmig in die Höhe gestiegen ist, schön krystallisirte Ueberzüge von *titanhaltigem Magneteisen* vorkommen.

1) Klassifikation und Beschreibung der Felsarten. Breslau 1857, S. 275.

Durch die Güte des genannten Beobachters erhielt ich ein Stück Basalt mit diesen Krystallen. Es sind Octaëder, mit vierflächiger auf die Flächen aufgesetzter Zuspitzung der Ecken durch das Leucitoïd  $a : a : \frac{1}{3}a$ . Ich fand den Winkel in den Combinationskanten  $150\frac{3}{4}^{\circ}$  (ber.  $150^{\circ} 30'$ ). Es war nicht möglich, diese Krystalle ganz rein abzusondern, theils von Basalttheilchen, theils von Brauneisenstein, der an der Gränze beider sich gebildet hat. Deshalb war ihr spec. Gewicht auch wohl nur  $= 4,940$ . Sie sind stark magnetisch.

Ein Theil, durch Abschlämmen möglichst gereinigt, verlor in Wasserstoffgas 24,92 Proc. und ein anderer Versuch gab 24,12 Proc.

Eisenoxydul durch Chamäleon: 26,90 Proc.  
27,88 "

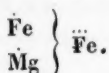
Wurde das reducirte Eisen mit verdünnter Säure aufgelöst, so blieb eine gewisse Menge Basalt zurück, welche bei der Analyse in Abrechnung kommen mußte. In diesem Rückstande fand sich in der That eine sehr geringe, höchstens 0,1 Proc. betragende Menge *Titansäure*, nur durch das Löthrohr nachweisbar. Bemerkenswerth ist aber der *Talkerde*gehalt dieses Magneteisens, der nicht vom Basalt her stammt.

Die Analyse gab:

			Sauerstoff.
Eisenoxyd	100,86 =	69,88	20,96
Eisenoxydul		27,88	
Talkerde	1,20	1,20	6,19 }
Titansäure	0,10	0,10	0,48 }
	102,16	99,06.	6,67

Sauerstoff der Eisenoxyde  $= 27,15$  Proc. Durch Behandlung mit Kupfer in der Kälte wurden 7,55 Proc. Sauerstoff ( $\frac{20,96}{3} = 7,00$ ) angezeigt.

Das Erz ist also reines Magneteisen,





## V. Magnet Eisen von Norberg in Westmanland.

Blättrige derbe Massen, in Talkschiefer eingewachsen. Ich erhielt dieses Erz als Titaneisen; es enthält aber keine Spur Titan.

Sein spec. Gewicht ist = 5,002 (durch anhängende Talkblättchen wohl etwas zu niedrig).

Gesammtmenge des Eisens als Oxyd: 102,96.

Oxydul, durch Chamäleon: 28,00.

Hiernach in 100:

		Sauerstoff.
Eisenoxyd	71,85	21,55
Eisenoxydul	28,00	6,21
	<hr/> 99,85.	

## VI. Martit.

Haidinger beschrieb <sup>1)</sup> zuerst die regulären Octaëder aus Brasilien, welche den rothen Strich des Eisenglanzes geben, und erklärte sie für eine Pseudomorphose von Magnet Eisen. Er beobachtete darin Zusammenhäufungen kleiner, dem Eisenglanz ähnlicher Krystalle. Breithaupt <sup>2)</sup> nannte sie *Martit* und fand ihr spec. Gew. = 4,81 — 4,83. Ferner beschrieb er *kaminoxenes Eisenerz*, Octaëder, in Combination mit Granatoëdern, von ähnlichen Eigenschaften, einem spec. Gew. = 5,02, in Sachsen und Thüringen vorkommend, jedoch nicht auf eine Pseudomorphose hindeutend. v. Kobbell <sup>3)</sup> fand den Martit wesentlich aus Eisenoxyd bestehend, aber die Frische der Krystalle und ihre Spaltbarkeit nach dem Octaëder ließen ihn eher an eine Dimorphie des Eisenoxys als an eine Pseudomorphose denken, wie eine solche bei dem Eisenbisulfuret bekannt ist. Zu Framont kommen lebhaft glänzende Octaëder in Thon, in Quarz und in Eisenglanz eingewachsen vor, welche nicht magnetisch, nach Berthier aber reines Eisenoxyd sind. Blum, welcher das

1) Diese Ann. Bd. 11, S. 188.

2) Schweigg. Journ. 54, 158.

3) Ebendas. 62, 196.

Vorkommen dieser Substanzen zusammengestellt hat <sup>1)</sup>, beobachtete an Stücken aus Brasilien, daß die im Innern des Gesteins liegenden Krystalle noch unverändertes Magnet-eisen, die der Verwitterungsrinde näher liegenden aber Martit sind.

Ich habe einige Versuche mit dem Martit aus Brasilien angestellt. Das spec. Gewicht ist, mit Sorgfalt bestimmt, = 5,155, erreicht also nicht das des Eisenglanzes. Er wird von einem Magnet in geringem Grade angezogen. In Wasserstoffgas reducirt, verlor er 29,59 Proc., aber das reducirte Eisen hinterließ beim Auflösen nur eine geringe Menge Kieselsäure. Dagegen fand sich Eisenoxydul, und zwar

durch Chamäleon.	durch Jod.
2,30 Proc.	1,96 Proc.
1,83    "	
1,84    "	

Es ist wohl bisjetzt noch nicht möglich, mit Sicherheit zu entscheiden, ob das Mineral eine Pseudomorphose sey oder nicht. Man kann den Eisenoxydulgehalt recht wohl als einen Beweis seiner Entstehung aus Magneteisen ansehen, und darin auch den Grund des niedrigen spec. Gewichts finden. Andererseits läßt sich nicht verkennen, daß manche Umstände, wie das Vorkommen, fest eingewachsen in anderen Mineralien, der Idee v. Kobell's günstig sind.

#### VII. Octaëdrisches Eisenerz vom Vesuv.

Schon Haidinger beschreibt bei Gelegenheit des Martits eine Krystallgruppe vom Vesuv aus Allan's Sammlung. Octaëder in rohen Umrissen, bestehend aus einer großen Menge tafelartiger rhomboëdrischer Combinationen von Eisenglanz, von denen einige parallel den Octaëderflächen liegen, und, über letztere hinausragend, auf denselben eine netzförmige Zeichnung hervorbringen.

Solche Octaëder müssen sich am Vesuv zu sehr verschiedenen Zeiten gebildet haben, am genauesten sind aber

1) Pseudomorphosen S. 32.

diejenigen, welche der Eruption vom J. 1855 ihre Entstehung verdanken, in der schönen Arbeit von Scacchi, Palmieri und Guarini untersucht und beschrieben worden <sup>1)</sup>. Jene Eruption zeichnete sich durch die große Menge von Eisenglanz aus, welcher seit den ersten Tagen derselben auf den Schlacken der kleinen Kegel gleichwie der fließenden Lava sich bildete. Viel interessanter aber sind *Octaëder*, welche durch Messungen als *regulär* sich ergaben und deren Kanten oft durch die Flächen des Granatoëders abgestumpft werden. Sie sind auf einigen der kleinen Kegel am schönsten vorgekommen. Gewöhnlich befinden sich auf den Octaëderflächen Zeichnungen von Dreiecken, hervorgebracht durch Linien, welche den Octaëderkanten parallel gehen. Diese Linien sind erhaben, setzen sich oft, über die Granatoëderflächen hinweg, über den ganzen Krystall fort, und lassen sich bei stärkerer Vergrößerung als die vorstehenden Ränder äußerst dünner parallel eingewachsener rhomboëdrischer Tafeln von Eisenglanz erkennen, welche parallel den Octaëderflächen liegen. Sie haben überdies, obwohl wegen ihrer Kleinheit nicht meßbar, ganz und gar die Form der kleinen Eisenglanzblättchen, welche neben und zwischen den Octaëdern vorkommen.

Im Innern bestehen die Octaëder aus einem Gewirr der Blättchen, zwischen denen oft kleine Hohlräume geblieben sind. Ihr Pulver ist sehr dunkel rothbraun, und zwar (und dies ist eine sehr wichtige Bemerkung) geben Octaëder mit wenigen erhabenen Linien ein *dunkleres* Pulver als die übrigen. Sie sind *stark magnetisch*.

Mit vollem Recht hat die Natur dieser Krystalle die Aufmerksamkeit der neapolitanischen Forscher in hohem Grade erregt. Sie werfen die Frage auf, ob es nicht Verwachsungen von Eisenglanz und *Magneteisen* seyen, wofür

1) *Memoria sullo Incendio Vesuviano del mese di maggio 1855, fatta per incarico della R. Accad. delle Scienze dai Socii G. Guarini, L. Palmieri ed A. Scacchi. Napoli 1855. Roth, der Vesuv. Berlin 1857, S. 313.*

Form und Magnetismus sprechen. Indessen konnten sie durch Kaliuneisencyanid kein Eisenoxydul darin finden, ebensowenig wie Titansäure.

Schon früher hatte Scacchi <sup>1)</sup> auf Laven von Lipari und vom Lago d'Agnano raube, innen zum Theil hohle Octaëder beobachtet.

Noch gröfsere als die vom Jahre 1855 hatten sich in dem Fosso di Cancherone, einer alten Ausbruchs-Bocca der Somma gefunden; sie sind jedoch weniger scharf ausgebildet, im Innern dicht, schwächer magnetisch, und im Pulver von einer dem Eisenglanz gleichen Farbe, daher sie Scacchi als regelmäfsige Verwachsungen von Eisenglanzhomboëdern gedeutet hat <sup>2)</sup>.

Es fragt sich: Waren die Octaëder früher Magneteisen, welches später in Eisenglanz verwandelt wurde? wie Viele für den Martit annehmen. Scacchi erklärt sich gegen diese Annahme, weil die vulkanischen Sublimate *nur* aus Eisenglanz, nicht aus Magneteisen bestehen. Oder sind sie aus Eisenoxyd entstanden, welches in der hohen Temperatur zu Oxydoxydul wurde? Dann aber müßten sie, nach Scacchi, die rhomboëdrische Form im Aeufseren noch besitzen; dann müßten sie, wie wir hinzufügen dürfen, auch Eisenoxydul enthalten.

Endlich aber: Ist das Eisenoxyd dimorph? Scacchi neigt sich dieser Ansicht zu, überläßt es aber späteren Beobachtungen, den erforderlichen Beweis zu liefern.

Obgleich durch diese Beobachtungen und Versuche die jetzige chemische Natur der Octaëder als Eisenoxyd festzustehen schien, benutzte ich doch die Gelegenheit, sie einer quantitativen Analyse zu unterwerfen, auch wenn dadurch kein Aufschluß über ihren Ursprung als ächte Krystalle oder Pseudomorphosen zu gewinnen war. Aber schon die ersten Schritte bei dieser Untersuchung, die Bestimmung

1) *Memor. geol. sulla Campania. Napoli 1849, p. 125. Rendic. Accad. Sc. Nap. 1850. IX. 108.*

2) *Esame cristallogr. del ferro oligisto e del ferro ossidulato del Vesuvio. Napoli 1842.*

des spec. Gewichts und die Reduction im Wasserstoffgas, boten so überraschende Resultate, daß ich überzeugt war, diese vesuvischen Octaëder, obwohl mit Eisenglanz durchwachsen, müßten ganz etwas anderes als Eisenoxyd seyn, was denn durch die Analyse selbst in sehr eigenthümlicher Art zur Evidenz gelangte. Meine Versuche betreffen die beiden Arten von Octaëdern, welche oben erwähnt wurden.

Durch Hrn. Dr. Roth erhielt ich eine Parthie der kleinen scharf ausgebildeten octaëdrischen Krystalle, welche von dem Ausbruch des Jahres 1855 herkommen, und alle oben angeführten Eigenschaften besitzen. Nur sind sie mit einer weißen Salzmasse leicht überstäubt, welche ihre Zwischenräume zum Theil ausfüllt. Es ist dieß ein Gemenge löslicher Salze, welches durch Auskochen mit Wasser vollständig entfernt werden kann. Beim Abdampfen der Lösung bleibt eine Salzmasse, in welcher Gypsnadeln und Würfel zu unterscheiden sind. Die qualitative Prüfung zeigte, daß es Chlorüre und Sulfate insbesondere von Kali, Natron und Kalk mit *sehr wenig* Talkerde sind.

Von diesen Salzen befreit, erschienen die Octaëder vollkommen glänzend, von Eisenglanzblättchen durchwachsen, welche auch zwischen ihnen vorkommen, und bei ihrer geringen Dicke mit rother Farbe durchsichtig sind.

Das spec. Gewicht der ganzen Masse war in zwei Versuchen = 4,654 und 4,659, d. h. *weit niedriger als Eisenglanz* (5,3) *und Magneteisen* (5,18). *Sie wird vom Magnet stark angezogen*, und giebt ein braunschwarzes Pulver.

In einem Strom von trockenem Wasserstoffgas reducirt, verliert dasselbe 25,56 Proc., also noch etwas weniger, als reines Magneteisen, viel weniger, als Eisenoxyd verliert. Die graue Masse hinterließ beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure einen geringen schwarzen Rückstand, in welchem das Löthrohr einen starken Gehalt an *Kupfer* nachwies, worin aber keine Titansäure enthalten war. Die Lösung des Eisens wurde durch Chlorwasserstoffsäure und chloresures Kali oxydirt, stark verdünnt, mit kohlensaurem Na-

tron neutralisirt und nach Zusatz von essigsauerm Natron zum Sieden erhitzt. Das farblose Filtrat enhielt *eine große Menge Talkerde*.

Die volumetrischen Proben wiesen *nur eine Spur Eisenoxydul* nach.

Das Resultat der Analyse war:

		Sauerstoff
Eisenoxyd	85,90	25,77
Talkerde	12,43	4,97
Unlös. Rückstand	1,22	
	<u>99,55.</u>	

Wie man sieht, entspricht der Reductionsverlust in Wasserstoffgas dem Sauerstoffgehalt des Eisenoxyds.

Für eine andere Analyse wurden Krystalle derselben Art benutzt, denen etwas von einer röthlichen erdigen Masse (durch saure Dämpfe zersetzte Lava) anhing. Nach vorgängigem Auskochen mit Essigsäure und Wasser wurde das Pulver mit dem Magnet unter Wasser ausgezogen, wobei sehr deutlich zu sehen war, daß bei dem erdigen Rückstande auch Eisenglanzblättchen zurückblieben, welche vom Magnet nicht angezogen wurden. Die Analyse des Ausgezogenen, welches durch die Jodprobe wiederum nur eine Spur (0,003 Proc.) Eisenoxydul erkennen liefs, gab:

		Sauerstoff
Eisenoxyd	82,52	24,75
Talkerde	15,68	6,27
Unlös. Rückstand	2,00	
	<u>100,20</u>	

Es folgt also hieraus, daß die Krystalle neben Eisenglanz eine magnetische talkerdereiche Verbindung enthalten.

Um jeden Argwohn, als gehöre die Talkerde jener Lavaunterlage der Krystalle an (obwohl sie an den zur ersten Analyse benutzten Krystallen nicht sichtbar war), zu beseitigen, bemerke ich, daß jene erdige Masse, welche der Magnet zurückliefs, und in welcher etwas Eisenglanz geblieben war, durch eine besondere Analyse als ein Silikat von Thon-

erde, Eisenoxyd, Kalk und nur  $\frac{1}{2}$  Proc. Talkerde bestimmt wurde.

Dafs das Vorkommen dieser octaëdrischen Krystalle sich aber nicht auf den Ausbruch des Vesuv vom Jahre 1855 beschränkt, davon habe ich mich selbst überzeugt. Von Hrn. G. Rose erhielt ich aus dem K. Mineralienkabinet als »Eisenglanz vom Vesuv« ohne speciellere Angabe des Vorkommens ein Stück eines röthlichen Gesteins, in welchem schwärzlicher Augit eingeschlossen war, und welches mit feinkrystallisirtem Eisenglanz bedeckt war, der auch die Risse und Spalten der Masse bekleidete. Mit der Loupe konnte man neben den rhomboëdrischen Blättchen auch hier die Octaëder erkennen, und auf deren Fläche die hervortretenden Linien, ganz wie die beschriebenen Krystalle.

Für die mechanische Sonderung wurde das Ganze zerrieben, geschlemmt, und das Größere unter Wasser mit dem Magnet behandelt. Nach Abzug der unvermeidlich mitfolgenden Gesteinsmasse fand ich in dem magnetischen Pulver:

		Sauerstoff
Eisenoxyd	84,35	25,30
Talkerde	15,65	6,26
	100.	

Diefs ist fast genau die im Vorhergehenden gefundene Mischung.

Endlich erwähne ich eines dritten sogenannten octaëdrischen Eisenglanzes vom Vesuv, dessen Mittheilung ich Hrn. Dr. Ewald verdanke. Ein größerer Krystall, von octaëdrischem Umrifs, jedoch nicht glattflächig, sondern matt, an den Kanten zugerundet, an den Ecken mit rhomboëdrischen Eisenglanzblättchen besetzt. Er soll aus dem Fosso di Cancherone stammen. Das grobe Pulver wurde vom Magnet stark angezogen, und gab das spec. Gewicht = 5,235, mithin geringer als das des reinen vesuvischen Eisenglanzes, größer als das des Magneteisens.

Das feine braunschwarze Pulver verlor in Wasserstoffgas 28,78 Proc., d. h. 3 Proc. mehr als die kleinen glänzen-

den und scharfen Octaëder. Das reducirte Eisen löste sich in verdünnter Säure vollständig auf.

*Allein diese Krystalle enthalten wesentlich Eisenoxydul.*  
Es wurden nämlich erhalten

durch die Chamäleonprobe	6,73 Proc.
durch die Jodprobe	5,61 "
im Mittel also	6,17 "

Die Menge des Eisens betrug als Oxyd

99,06

100,46

im Mittel 99,76 Proc.

Die Talkerde hingegen machte nur 0,82 Proc. aus.

Aus den Mitteln folgt daher:

			Sauerstoff
Eisenoxyd	92,91		27,87
Eisenoxydul	6,17	1,37	} 1,70
Talkerde	0,82	0,33	
	99,90		

Es ist durch diese Untersuchungen erwiesen, dafs die octaëdrischen Krystalle vom Vesuv nicht bloß aus Eisenoxyd bestehen, sondern eine Verbindung *sind* oder eine solche enthalten, in welcher bald Talkerde, bald Eisenoxydul als wesentliche Bestandtheile auftreten.

Wie oben angeführt, hat Scacchi sich gegen die Ansicht erklärt, dafs diese Octaëder Magnetesein seyden oder seyn könnten, worauf Form und Magnetismus hinführen, 1) weil kein Eisenoxydul zu finden war, und 2) weil unter den vulkanischen Sublimaten das Eisenoxydoxydul überhaupt fehle.

Was den ersten Einwurf betrifft, so wird er durch die vorstehenden Untersuchungen aufgeklärt. Die von Scacchi geprüften Krystalle waren wohl gleichen Ursprunges, wie die welche ich von Hrn. Dr. Roth erhielt. Sie enthalten in der That nur Spuren von Eisenoxydul, dagegen aber eine grofse Menge einer mit demselben isomorphen Basis; und die aus dem Fosso di Cancherone, in welchen letztere zurück-



tritt, enthalten dafür so viel Eisenoxydul, daß dasselbe auch bei der oberflächlichsten qualitativen Prüfung zu finden ist.

Der zweite Einwurf scheint mir aber noch weniger begründet, da es ja leicht seyn könnte, daß diese Octaëder selbst das erste Beispiel von der wirklichen Bildung von  $\text{Fe Fe}$  oder von  $\text{Mg Fe}$  am Vesuv wären. Allerdings hat man *bisher* noch kein gewöhnliches Magneteisen unter den vesuvischen Sublimationen gefunden. Allein man muß sich erinnern, daß die zu seiner Bildung, oder zu der Bildung von  $\text{Mg Fe}$  nöthigen Bedingungen dort durchaus nicht fehlen. Die im August 1844 gesammelten Salzstalaktiten zerflossen theilweise an der Luft; aus der Flüssigkeit, wie auf den Stalaktiten selbst, bildeten sich viele Krystalle von *Eisenchlorür* <sup>1)</sup>. Die Salzkrusten von dem Ausbruch von 1855 enthielten *Chlormagnesium* <sup>2)</sup>, und auch ich habe Chlor und Talkerde in den löslichen Salzen, welche die Octaëder begleiten, oben angegeben. Wo sich Eisenchlorid bildete, konnten sich auch die Chlorüre von Eisen und Magnesium bilden, welche gleichfalls flüchtig sind, und gleichfalls von Wasserdämpfen in der Hitze zersetzt werden.

Meine Untersuchungen lehren, daß das Eisenoxyd, mag es in reinen rhomboëdrischen Krystallen, oder, neben diesen, in Octaëdern auftreten, stets Eisenoxydul oder Talkerde oder beide enthält, und daß die Eigenschaft, vom Magnet angezogen zu werden, mit der Menge dieser Monoxyde zunimmt, und auch dann noch stark hervortritt, wenn fast kein Eisenoxydul, sondern nur Talkerde zugegen ist. Wäre es möglich, die octaëdrischen Krystalle frei von wirklichem Eisenglanz zu untersuchen, so würde leicht zu finden seyn, ob sie der Spinellgruppe  $\text{R R}$  angehören. Meine Analysen der mit dem Magnet ausgezogenen Krystalle stimmen zwar sehr gut mit der Annahme überein, daß 3 At. der Verbindung  $\text{Mg Fe}$  mit 1 At. Eisenoxyd gemengt sey, insofern ein solches Gemisch enthalten müßte:

1) Roth, der Vesuv S. 313.

2) Ebendas. S. 318.

1 At. Eisenoxyd	= 1000	= 21,55 (beigemengt)	} 84,21.
3 " "	= 3009	= 63,16	
3 " "	= 750	= 15,79	
			100.

Allein ein strenger Beweis verlangt, daß die Verbindung  $\text{Mg Fe}$  für sich nachgewiesen werde.

Wird auch in den Krystallen aus dem Fosso di Cancherone die Verbindung  $\text{R Fe}$  vorausgesetzt, so würden nur 24 Proc. derselben, mit 76 Proc. freiem Eisenoxyd gemengt, darin vorhanden seyn.

Es können, meines Erachtens, zwei Ansichten in Betreff dieser Krystalle aufgestellt werden. Nach der einen ist die Octaëderform begründet durch die Verbindung  $\text{R Fe}$ , welche sich neben dem reinen Eisenoxyd aus den Dämpfen der Fumarolen gebildet, und sich, so weit sie aus  $\text{Fe Fe}$  bestand, nachher durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs in der Hitze auf das Eisenoxydul, ganz oder theilweise in Eisenoxyd verwandelt hat, wodurch sich erklären würde, weshalb die älteren Octaëder aus dem Fosso di Cancherone äußerlich ihre Schärfe verloren haben, und so viel freies Eisenoxyd enthalten.

Allein ich theile diese Ansicht nicht. Auch wenn das Eisenoxyd in Rhomboëdern krystallisirt vorkommt, enthält es nach meinen Versuchen stets Eisenoxydul und Talkerde; auch die reinsten Krystalle sind davon nicht frei, ja die am meisten magnetischen Theile der vesuvischen Eisenglanz-rhomboëder müssen eine bedeutende Menge Eisenoxydul enthalten, wie ich oben (S. 531) gezeigt habe. Die Gegenwart beider Monoxyde und der durch sie bedingte Magnetismus ist schwerlich in einer Beimengung von  $\text{Fe Fe}$  oder von  $\text{Mg Fe}$  zu suchen, noch ist vorauszusetzen, daß das rhomboëdrische Eisenoxyd aus einer Umwandlung von ursprünglich gebildetem  $\text{Fe Fe}$  hervorgegangen sey. Deshalb erkläre ich mich für die, schon von von Kobell und Scacchi vermuthete Dimorphie des Eisenoxyds, und für

seine Isomorphie mit den Monoxyden, und glaube, daß diese Isodimorphie überhaupt für die Monoxyde und Sesquioxyde angenommen werden müsse. Diefs war aber auch die Folgerung, zu welcher die Untersuchungen der Augite und Hornblenden, in welchen Eisenoxyd vorkommt, mich geführt hatten <sup>1)</sup>, und ich erblicke in dem regulär krystallisirten Eisenoxyd eine neue Stütze für diese Ansicht.

Man könnte glauben, daß auch in Titaneisen eine directe Isomorphie der Talkerde mit dem Eisenoxyde stattfinde. Wenn aber das krystallisirte T. von Layton als  $Mg^2 (Fe + \ddot{Ti}^2)$  im Sinne H. Rose's gedacht wird, so findet diefs zwar in den Resultaten an sich kein Hinderniß, allein dann mußte in der chlorwasserstoffsaurer Auflösung die Hälfte des Titans als Oxyd vorhanden seyn, und diese Hälfte hätte durch die Chamäleonprobe gefunden werden müssen. Letztere gab aber nur so viel Eisenoxydul, als dem gefundenen Eisengehalt entsprach.

Die Hauptresultate vorstehender Arbeit sind folgende:

- 1) Die große Mehrzahl der Titaneisen, darunter alle krystallisirte, giebt bei der Analyse gegen 1 At. Titansäure 1 At. Eisenoxydul (Manganoxydul, Talkerde).
- 2) In allen Titaneisen ist Talkerde ein wesentlicher Bestandtheil. In dem krystallisirten von Layton beträgt sie 14 Proc.
- 3) Nach der Theorie Mosanders sind die Titaneisen entweder titansaures Eisenoxydul,  $Fe \ddot{Ti}$ , mit isomorpher Beimischung von titansaurer Talkerde (Gastein, Layton), für sich oder mit Eisenoxyd, beide meist nach einfachen Verhältnissen.
- 4) Die Theorie H. Rose's, die Titaneisen bestehen aus den isomorphen Sesquioxyden des Eisens und Titans, würde die Annahme eines Magnesiumsesquioxyds nöthig machen.

1) Diese Ann. Bd 103, S. 310.

- 5) Ich gebe Mosander's Theorie bis auf Weiteres den Vorzug.
- 6) Unter dem Iserin finden sich Körner, aus  $\text{Fe Ti}$  und  $\text{Fe Ti}^3$  bestehend <sup>1)</sup>.
- 7) Titaneisen in regulären Octaëdern ist nicht bekannt. Die derben Massen oder die zum Theil octaëdrischen Körner, welche Titan enthalten, scheinen Gemenge zu seyn.
- 8) Die krystallisirten Magneteisen enthalten kein Titan; sie bestehen aus 1 At. Oxydul und 1 At. Oxyd.
- 9) Nicht jeder Eisenglanz von Elba enthält Titan. Jeder aber, so wie auch der vom Vesuv, enthält Talkerde und Eisenoxydul.
- 10) Die bisher für Eisenglanz gehaltenen stark magnetischen Octaëder vom Vesuv, welche von rhomboëdrischem Eisenglanz begleitet sind, enthalten theils grofse Mengen Talkerde, theils Eisenoxydul. Sie bestehen entweder aus Magneteisen, welches sich später theilweise in Eisenoxyd verwandelt hat, so wie aus der isomorphen Verbindung  $\text{Mg Fe}$ , oder, was wahrscheinlicher ist, die beiden Monoxyde sind isomorph mit dem Eisenoxyd, welches selbst dimorph ist.

1) Ich bin mit weiteren Untersuchungen der Iserine beschäftigt.

## II. Ueber directe und indirecte Zersetzung durch den galvanischen Strom; von G. Magnus.

Diese Abhandlung bildet die Fortsetzung der im Bd. CII, S. I dieser Annalen enthaltenen *Elektrolytischen Untersuchungen*, die Nummern der Paragraphen schliessen sich deshalb an jene an.

### §. 95.

Die Ausscheidung von Metall bei Zersetzung eines in Wasser gelösten Salzes wird von Vielen als eine secundäre Erscheinung betrachtet, indem nach ihrer Annahme der Strom das Wasser zersetzt, und der Wasserstoff im Entstehungsmomente das Metall aus seiner Lösung reducirt. Andere sehen in der Ausscheidung des Metalls eine directe Zersetzung des Salzes, und wieder Andere sind der Ansicht, dafs das ausgeschiedene Metall theils aus der directen, theils aus der indirecten Zersetzung hervorgegangen sey. Gewifs wäre es wünschenswerth zwischen diesen Ansichten entscheiden, und solche Thatsachen auffinden zu können, die entweder die eine oder die andere Ansicht als richtig darthun, doch ist diels kaum zu erwarten. Denn unter gewissen Voraussetzungen lassen sich alle elektrolytischen Ausscheidungen sowohl nach der einen wie nach der andern Ansicht erklären. In wie weit jene Voraussetzungen aber begründet sind, das ist eine Frage, die nicht unwichtig ist, und deren Beantwortung ich deshalb in dem Folgenden versuchen will.

### §. 96.

Hierzu ist zunächst nothwendig den Begriff der secundären Zersetzung etwas näher festzustellen. Dafs der Strom Zersetzungen hervorbringt, die ganz anderer Art sind als die, welche man auf chemischem Wege zu erhalten vermag, ist bekannt. Abgesehen von der Auflösung, welche die positive Elektrode erfährt, wird auch die negative auf eigenthümliche Art verändert. Wendet man als negative

Elektrode eine oxydirte Metallplatte, z. B. eine oxydirte Kupferplatte in reinem Wasser an, so wird sie reducirt, obgleich der Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur das Kupferoxyd nicht zu reduciren vermag. Wird diese Veränderung durch den Strom selbst hervorgebracht, so kann man sie nicht als secundäre bezeichnen. Eine secundäre Wirkung kann nur eine solche genannt werden, die nicht durch den Strom selbst, sondern durch die mittelst desselben abgeschiedenen Stoffe bewirkt wird. So könnte man z. B. annehmen, daß die Auflösung der positiven Elektrode durch das an derselben ausgeschiedene und in der Flüssigkeit enthaltene Ozon bewirkt werde, ohne daß der Strom dabei mitwirkt. Dann wäre diese Auflösung eine secundäre. Ebenso sind die Wirkungen, welche dieser Stoff auf einen Bestandtheil des Elektrolyten ausübt, secundärer Art. In ähnlicher Weise kann man nur diejenigen Wirkungen an der negativen Elektrode als secundär bezeichnen, welche durch eine dort mittelst des Stroms ausgeschiedene Substanz z. B. den Wasserstoff auf die Elektrode selbst oder auf einen Bestandtheil des Elektrolyten ausgeübt werden.

#### §. 97.

Die Reduction der oxydirten Kupferplatte, die als negative Elektrode dient, ist ohne Zweifel eine primäre, hervorgebracht dadurch, daß der Strom die Platte so stark negativ macht, daß sie sich mit dem Wasserstoff des an ihr zersetzten Wassers verbindet.

Liegt ein Theilchen schwefelsaures Kupferoxyd so zwischen zwei Wassertheilchen, daß der Strom alle drei hintereinander durchläuft und sie alle drei gleichzeitig zersetzt, und es verbindet sich der Sauerstoff des Oxyds mit dem Wasserstoff des einen Wassertheilchens, so ist diese Verbindung so wie die gleichzeitige Reduction des Oxydes eine primäre, denn sie ist durch den Strom selbst hervorgebracht. Wenn dagegen das Salztheilchen so neben den Wassertheilen liegt, daß der Strom nur durch diese letzteren, nicht aber durch das Salz selbst geht, und es würde dann das Salz durch den Wasserstoff, welcher aus dem die negative

Elektrode berührenden Wassertheilchen frei wird, zersetzt, so wäre dieß eine secundäre Zersetzung.

Nimmt man daher an, daß der Strom der durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer hindurchgeht, in der die Elektrode berührenden Schicht gleichzeitig sowohl das Salz als auch das Wasser zersetzt, daß aber kein Wasserstoff frei werde weil dasselbe dazu dient, noch eine andere Quantität von Salz, die sich in der Nähe befindet, zu reduciren, so ist diese Reduction eine secundäre. Denn sie wird nicht von dem Strome selbst, sondern von dem durch diesen ausgeschiedenen Wasserstoff hervorgebracht.

#### §. 98.

Um die Frage zu beantworten, ob die Ausscheidung von Metall an der negativen Elektrode eine secundäre sey, ist zunächst zu untersuchen, in wie weit der durch den Strom erzeugte Wasserstoff im Stande sey dasselbe aus seinen Lösungen zu reduciren. Hr. Osann hat schon vor längerer Zeit mitgetheilt <sup>1)</sup>, daß er gefunden habe, daß Wasserstoff, welcher an einer Platinelektrode durch Zersetzung von Wasser, welches reine destillirte Schwefelsäure enthielt, mittelst des galvanischen Stroms erhalten worden, Silbersalze und namentlich schwefelsaures Silberoxyd reduciren. Gleich nach dieser Bekanntmachung habe ich einen jungen Amerikaner Hrn. Dr. Dean veranlaßt diese Versuche in meinem Laboratorio zu wiederholen, doch hatte Dr. Dean keine Reduction des Silbersalzes auf die von Hrn. Osann beschriebene Weise erhalten können. Vor Kurzem habe ich selbst den Versuch, und zwar mehrere Male wiederholt, aber niemals zeigte sich mir eine Reduction des Silbers. Auch eine Mischung von Eisenchlorid und rothem Blutlaugensalz, welche nach Hrn. Osann ein noch besseres Reagenz für elektrolytischen Wasserstoff seyn soll, als das schwefelsaure Silberoxyd, veränderte sich durch dieses Gas nicht mehr als eine andere Quantität derselben Flüssigkeit, welche sich in einem ähnlichen Glase befand, in welches kein Gas eingeleitet wurde.

1) Pogg. Annal. XCV, 311.

Auch mit platinirtem Platin, das nach Vorschrift des Herrn Osann bereitet war, konnte ich die von demselben angegebenen Erscheinungen nicht erhalten. Denn wenn dasselbe als negative Elektrode benutzt wurde, so reducirte das Wasserstoffgas, das sich entwickelte, die Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd nicht, und ebenso fand auch keine Reduction statt, wenn die Elektrode, nachdem sie zum Zersetzen gedient hatte, in diese Lösung gebracht wurde.

#### §. 99.

Dagegen erzeugte bei Benutzung von Kohle, und zwar von sogenannter Bunsen'scher Kohle, als negative Elektrode, der entwickelte Wasserstoff einen Niederschlag in der Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd. Dieser Niederschlag enthielt indess Schwefelsilber, entstanden durch Schwefelwasserstoff, welcher dem Wasserstoff bisweilen in solcher Menge beigemischt war, daß er sich deutlich durch den Geruch wahrnehmen liefs. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß dieses Gas vom Schwefeleisen herrührte, welches in diesen Kohlen, die aus gepulverten Steinkohlen oder Coaks verfertigt werden, enthalten ist. Selbst wenn solche Kohle sehr lange als negative Elektrode gedient hat, liefert sie immer noch von diesem Gase. Ich habe mittelst einer negativen Elektrode aus solcher Kohle <sup>1)</sup> Wasser, das mit etwas Schwefelsäure versetzt war, durch einen Strom von drei Bunsen'schen Elementen, während 12 Mal 24 Stunden zersetzt, indem die Säule, mit Unterbrechung der kurzen Zeit, welche für ihre Erneuerung nothwendig war, fortwährend wirkte. Aber selbst nach dieser langen Zeit fällt das Gas die Silberlösung noch mit schwarzer Farbe.

Wendet man eine solche Kohle als positive Elektrode an, so wird sie oxydirt. Es bildet sich eine braune schmierige Masse aus ihr, und sie zerfällt zu Pulver.

#### §. 100.

Legt man die Kohle, welche als negative Elektrode gedient hat, in eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd,

1) Die Kohle war aus der Fabrik von Keiser und Schmidt hierselbst.



so wird Silber reducirt, ganz so, wie es Herr Osann angegeben hat. Diese Reduction geschieht aber nicht durch den in der Kohle enthaltenen Wasserstoff, sondern durch das Eisen, das sehr reichlich <sup>1)</sup> in dieser Kohle enthalten und außerordentlich schwer aus derselben zu entfernen ist.

#### §. 101.

Kocht man solche Bunsen'sche Kohle wiederholt mit Chlorwasserstoff oder Salpetersäure, oder auch mit einem Gemisch aus beiden, so bleibt selbst nach 10 bis 12 Mal wiederholtem Kochen mit erneuter Säure noch Eisen zurück, und wenn man diese so ausgekochte Kohle als negative Elektrode anwendet, so liefert sie noch Schwefelwasserstoff.

#### §. 102.

Kohle, die frei von Eisen ist, wie Holzkohle, Kohle die aus reinem Candis-Zucker bereitet ist, reducirt die Silberlösung nicht, auch wenn sie als negative Elektrode benutzt worden ist. Es darf indeß nicht unerwähnt bleiben, daß es mir nicht gelungen ist, eine von Eisen freie Kohle darzustellen, die den galvanischen Strom von 6 Bunsen'schen Elementen zu leiten vermochte. Da zu vermuthen war, daß die Kohle nicht dicht genug war, um zu leiten, so wurde, um sie dichter und doch eisenfrei zu erhalten, eine Quantität reinen weißen Candis-Zuckers in einem Platintiegel verkohlt, die Kohle fein gepulvert und in den Tiegel zurückgebracht. Darauf wurde etwas Zucker zugefügt, der bei erneuter Erwärmung schmolz, sich zwischen der bereits verkohlten Masse verbreitete und bei verstärkter Hitze ebenfalls verkohlte. Durch Wiederholung dieses Verfahrens wurde die Kohle immer dichter, allein es gelang nicht, sie leitend zu erhalten. Wurden solche von Eisen freie Kohlen an einem Platindraht befestigt und als negative Elektrode benutzt, so zog sich die verdünnte Schwefelsäure, die als Elektrolyt diente, capillarisch in ihnen in die Höhe, und es entwickelte sich Wasserstoff an dem benetzten Draht.

- 1) Nach einer Untersuchung, welche Herr Rüdorff in meinem Laboratorium vorgenommen, enthält die angewandte Kohle 3,5 bis 3,8 Proc. Eisen.

Allein wenn nachher die Kohle in eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd gebracht wurde, so reducirte sie kein Metall, selbst nicht an der Stelle, wo sie mit dem Platindraht in Berührung gewesen.

#### §. 103.

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, daß die Silberlösung nur von Kohle reducirt wird, welche Eisen enthält. Auch liefs sich jedesmal, wenn durch Kohle eine Reduction stattgefunden hatte, Eisen in der Lösung mittelst Schwefelcyankalium nachweisen.

#### §. 104.

Damit übrigens die Bunsen'sche Kohle die Silberauflösung reducirt, braucht sie nicht als negative Elektrode gedient zu haben. Glüht man nämlich ein Stück derselben in einem Strome von Wasserstoff, der mittelst Zink bereitet und durch Chlorkalium getrocknet ist, und läßt es in diesem Strome erkalten, so reducirt diefs ebenfalls.

#### §. 105.

Dieser Versuch könnte auf den Gedanken führen, daß die elektrolytische Erzeugung des Wasserstoffs für die Reduction nicht erforderlich sey, daß vielmehr jeder Wasserstoff im Stande sey zu reduciren, wenn er in einem verdichteten Zustand, in dem er sich offenbar in den Poren der Kohle befindet, mit der Silberlösung in Berührung kommt. Glüht man aber Holzkohle oder andere poröse Substanzen, z. B. gebrannten Thon in einem Strome von Wasserstoff, so reduciren diese die Silberlösung nicht, und doch stehen sie der Bunsen'schen Kohle in Bezug auf ihre poröse Beschaffenheit nicht nach.

#### §. 106.

Um bestimmter nachzuweisen, daß der Wasserstoff nicht durch eine Verdichtung wirke, wurde folgender Versuch angestellt. Zwei Stücke Bunsen'scher Kohle wurden in eine, an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre gebracht, die mit einer guten Luftpumpe in Verbindung stand. Nachdem die Luft ausgepumpt worden, wurde aus einem Gasometer Wasserstoff in die Röhre gelassen. Darauf wurde wieder

leer gepumpt und neuer Wasserstoff zugelassen, und diese Operation 14 bis 16 Mal wiederholt. Damit die atmosphärische Luft, sowie die Feuchtigkeit leichter aus den Poren der Kohle entweichen und durch Wasserstoff ersetzt werden können, wurde die Röhre während des Auspumpens in einem Wasserbade auf der Temperatur von  $100^{\circ}$  erhalten. Schliesslich wurde das Wasserbad entfernt, die Kohle aber blieb im Wasserstoff, um darin zu erkalten. Als darauf das eine Stück herausgenommen, und in eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd gebracht wurde, reducirte es nicht mehr als diese Kohle auch ohne alle Behandlung mit Wasserstoff reducirte. Das andere Stück, das in der Röhre geblieben war, wurde in derselben bis zum Weichwerden des Glases erhitzt, während der Wasserstoff noch mehrere Male ausgepumpt und durch anderen ersetzt wurde. Als dieß Stück, nachdem es in Wasserstoff erkalte war, in die Silberlösung gebracht wurde, schlug sich das Metall reichlich auf demselben nieder, fast wie auf einer Kohle, die als negative Elektrode gedient hatte. Es geht hieraus hervor, daß nicht die Verdichtung des Wasserstoffs die Reduction hervorbringt, sondern daß dieses Gas in höherer Temperatur auf die Kohle eingewirkt haben muß, um sie so zu verändern, daß sie reducirt.

#### §. 107.

Nach Bunsen's Angabe<sup>1)</sup> wird die nach ihm benannte Kohle durch Glühen eines Gemenges von Steinkohlen und Coaks dargestellt. In neuerer Zeit soll sie aus Coakpulver und Steinkohlentheer erhalten werden. Eisen wird, so viel ich weiß, niemals zugesetzt. Dasselbe kommt nur durch die Steinkohlen hinein, die es als Schwefelkies enthalten. Dieser verwandelt sich bei der für die Darstellung der Kohle oder des Coaks angewandten hohen Temperatur, theils in die niedere Schwefelstufe des Eisens, theils in schwefelsaures Eisen.

#### §. 108.

Die niedere Schwefelstufe des Eisens reducirt die Sil-

1) Liebig und Wöhler's *Annal. d. Chem. und Pharm.* XXXIX. 311.

berlösung. Bringt man nämlich Schwefeleisen, das durch Fällung eines Eisenoxydulsalzes mittelst Schwefelammonium erzeugt ist, noch feucht und bevor es sich an der Luft oxydirt hat, in eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd, so verwandelt sich das Schwefeleisen in Schwefelsilber, zugleich wird aber auch Silber gefällt, weil das entstandene schwefelsaure Eisenoxydul das Silber reducirt. Ebenso verhält sich Schwefeleisen, das durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Eisen erhalten ist.

Da die Kohle, so wie sie im Handel vorkommt, die Silberlösung nur wenig oder gar nicht reducirt, so kann sie nur sehr wenig von der niederen Schwefelstufe des Eisens enthalten.

#### §. 109.

Erhitzt man die Kohle in einem Strom von atmosphärischer Luft, so entweicht schweflichte Säure, die Kohle aber reducirt nachher nicht. Wird sie in einem Strome von Kohlensäure erhitzt, so entweicht Schwefel, aber sie reducirt, nachdem sie in dem Strome dieses Gases erkaltet ist, auch nur sehr wenig. Leitet man so lange Kohlensäure über die Kohle, bis kein Schwefel mehr entweicht, läßt sie dann in Kohlensäure erkalten, und leitet darauf Wasserstoff mit der Vorsicht darüber, daß keine Feuchtigkeit zutritt, so zeigt sich, wenn man mit dem Erhitzen beginnt, nachdem alle Kohlensäure verdrängt ist, dennoch Wasser, zugleich aber auch eine neue Quantität Schwefel. Das Wasser entsteht offenbar durch Reduction des Eisenoxyds oder des basisch schwefelsauren Eisenoxyds, welches bei der Darstellung der Kohle aus dem Schwefelkies entstanden ist. Die so erhaltene Kohle reducirt eine Auflösung des schwefelsauren Silberoxyds.

Die reducirenden Eigenschaften solcher in Wasserstoff erhitzten Köhle beruhen daher auf der Gegenwart von metallischem Eisen.

#### §. 110.

Aehnlich verhält es sich mit der Kohle, welche als negative Elektrode gedient hat. Auch in dieser wird das vor-

handene Eisenoxyd reducirt. Zugleich aber wird auch der Schwefelkies zersetzt.

### §. 111.

Wendet man nämlich Schwefelkies als negative Elektrode an, so wird er zersetzt, die elektrolytische Flüssigkeit mag sauer oder alkalisch sein, oder aus reinem Wasser bestehen. Ist sie sauer, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff an der negativen Elektrode, und zwar viel mehr, als wenn sie aus reinem Wasser besteht oder alkalisch ist. Wahrscheinlich bewirkt der Strom zunächst die Vereinigung des einen Aequivalents Schwefel mit dem Wasserstoff, und dann zersetzt die Säure die übriggebliebene niedere Schwefelstufe Fe S. Ist die Flüssigkeit alkalisch, so entwickelt sich kein Schwefelwasserstoff, weil der Schwefel sich mit dem Metall des Alkali verbindet.

### §. 112.

Diefs Verhalten des Schwefelkieses erinnert an das, welches ich von dem Schwefel bereits in Bd. XVII, S. 521 dieser Annalen beschrieben habe. Ueberzieht man nämlich eine negative Elektrode mit Schwefel, indem man ein Blech oder einen Draht aus Platin in schmelzenden Schwefel taucht, und zersetzt damit reipes Wasser, so sieht man nach kurzer Zeit Schwefel als ganz zartes Pulver sich ausscheiden, zugleich bemerkt man den Geruch nach Schwefelwasserstoff. Der ausgeschiedene Schwefel entsteht, wie ich schon damals angegeben habe, durch Oxydation des in der Flüssigkeit gelösten Schwefelwasserstoff.

Aehnlich wie Schwefel verhalten sich Selen und Tellur. Ersteres bildet einen rothen, letzteres einen schwarzen Absatz.

### §. 113.

Ich habe mich vielfach bemüht festzustellen, ob der Schwefel selbst die Elektrode bildet. Sollte diefs der Fall seyn, so müßte er den Strom leiten können. In dickeren Schichten thut er diefs gewiß nicht, denn überzieht man eine Platinplatte mit Schwefel, so dafs sie überall mit einer ein Millim. dicken Schicht umgeben ist, so findet bei Anwendung von 6 Bunsen'schen Elementen keine Leitung

statt. Macht man dann den Schwefel durch Abschaben mittelst eines Messers allmählich dünner, so entsteht der Strom, und bald sieht man, daß die Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Schwefel milchig wird. Es ist indeß nicht möglich, zu entscheiden, ob dann nicht feine Sprünge oder Risse in dem Schwefel entstanden sind, die sich mit Flüssigkeit gefüllt und dadurch die Leitung vermittelt haben. Es ist deshalb auf directem Wege kaum festzustellen, ob der Schwefel als Elektrode wirkt. Das Selen bildet den erwähnten rothen Absatz sehr viel leichter als der Schwefel, und noch leichter entsteht beim Tellur der dunkle fein vertheilte Absatz, den man früher für Tellurwasserstoff gehalten hatte. Von diesem letzteren Körper ist es bekannt, daß er die Elektrizität leitet. Es braucht deshalb auch der Platindraht, durch welchen er mit der Säule in Verbindung steht, nicht in das Wasser einzutauchen. Diefes scheint aber bei Selen und Schwefel unerläßlich, und man könnte daraus folgern, daß nicht diese Körper, sondern der Platindraht die Elektrode sey, und daß die Verbindung des Schwefels mit Wasserstoff, aus welcher jener Schwefelabsatz entsteht, auf sekundärem Wege erzeugt sey. Allein wenn die Berührung des Schwefels oder des Selen mit dem Platindraht innerhalb des Wassers nicht ganz innig ist, so bildet sich der Schwefelabsatz nicht. Es scheint deshalb nöthig anzunehmen, daß Selen und Schwefel als Elektroden wirken, woraus dann freilich folgen würde, daß sie, wenn auch nur in sehr dünnen Schichten, leitend sind.

#### §. 114.

Von dem Selen hat Hr. Hittorf<sup>1)</sup> nachgewiesen, daß die krystallinische Modification den galvanischen Strom leitet, und dies ist von Andern, und auch von mir, vollkommen bestätigt gefunden. Es ist daher wohl wahrscheinlich, daß auch in dem auf gewöhnliche Weise geschmolzenen Selen stets ein, wenn auch noch so kleiner Antheil krystallinisch, und daher auch leitend ist.

1) Pogg. Annal. LXXXIV. 219.

## §. 115.

Jedenfalls geht aus den §. 99 bis §. 103 angeführten Versuchen hervor, daß der durch den Strom erzeugte Wasserstoff nicht im Stande ist die Silberlösung zu reduciren.

Will man dennoch annehmen, daß Kupfer und Silber nicht direkt, sondern indirekt, d. i. durch den elektrolytischen Wasserstoff reducirt werden, so muß man diesem Eigenschaften beilegen, die nicht nachzuweisen sind. Dazu wird man sich aber gewiß nur entschließen, wenn wichtige Gründe zu solcher Annahme nöthigen. Fragt man welches die Gründe sind, welche diese ziemlich allgemein verbreitete Annahme veranlaßt haben, so steht folgender oben an.

## §. 116.

Es wird von Vielen behauptet daß der elektrische Strom, welcher durch eine Salzauflösung oder irgend einen zusammengesetzten Elektrolyten hindurch geht, sich zwischen den verschiedenen zersetzbaren Bestandtheilen theilt, und zwar nach Verhältniß ihrer Leitungsfähigkeit, und daß in Folge hiervon jeder dieser Bestandtheile eine Zersetzung erfährt, die der Intensität des durch ihn hindurchgehenden Stromes entspricht. Bei der Elektrolyse einer Salzlösung müßte daher sowohl das Salz als auch das Lösungsmittel, das Wasser, zersetzt werden, und es müßte stets nicht nur Metall, sondern auch Wasserstoff an der negativen Elektrode ausgeschieden werden. Da nun aber bei gewissen Stromdichten nur Metall ohne Wasserstoff beobachtet wird, so nimmt man an, daß deshalb kein Wasserstoff frei wird, weil derselbe dazu dient das Metall zu reduciren<sup>1)</sup>.

## §. 117.

Eine Vertheilung des Stromes zwischen den einzelnen elektrolytischen Bestandtheilen würde gewiß stattfinden müssen, wenn diese Bestandtheile nebeneinander lägen, ähnlich wie verschiedene Drähte, die gleichzeitig zur Leitung benutzt

1) Hr. Hittorf ist anderer Ansicht. Derselbe meint, daß die Menge von Wasserstoff, die sich entwickelt, so klein sey, daß sie wegen der verhältnißmäßig geringen Genauigkeit unsrer chemischen Mittel verschwindet. Pogg. Annal. Bd. CIII, S. 13.

werden, nebeneinander liegen. Aber Niemand wird sich vorstellen können, dafs in einer Salzlösung die Salztheile einzelne Reihen bilden, durch welche die Elektrizität wie durch einen Draht hindurch geht, und dafs ebenso das Wasser solche Reihen bildet. Man wird also wohl zugeben müssen, dafs die Salztheile so in der Flüssigkeit vertheilt sind, dafs auf jeder Linie, die man von einer Elektrode zur andern zieht, sowohl Salz als auch Wassertheile hintereinander abwechselnd angetroffen werden, und dafs deshalb der Strom nicht wie durch parallel nebeneinanderliegende Drähte durch das Salz und durch das Wasser hindurch geht, sondern wie durch Stückchen von verschiedenen Drähten, welche abwechselnd hinter einander angebracht sind.

#### §. 118.

Die Annahme, dafs der Strom sich zwischen dem Salze und dem Lösungsmittel theilt, setzt ausserdem voraus, dafs die Theile des Salzes sich in der Lösung unmittelbar berühren. Denn nur in diesem Falle kann die Elektrizität von einem Salztheilchen zum andern gelangen, ohne auch durch Wassertheile hindurchzugehen und nur in diesem Falle ist eine Theilung des Stromes nach Verhältnifs der Leitungsfähigkeit dieser Substanzen denkbar. Es mufs einem Jeden überlassen bleiben, ob er sich vorzustellen vermag, dafs die Salztheile stets in unmittelbarer Berührung bleiben, auch wenn man der Lösung immer neue Quantitäten von Wasser hinzufügt. Ich mufs gestehen, dafs ich nicht im Stande bin, mir diels vorzustellen. §. 69.

#### §. 119.

Für Diejenigen, welche eine Vertheilung des Stromes und eine dieser Vertheilung entsprechende Zersetzung der verschiedenen Bestandtheile nicht voraussetzen, braucht auch das Metall nicht theilweis auf direktem, theilweis auf indirektem Wege entstanden zu seyn. Es bleibt dann noch übrig anzunehmen, dafs dasselbe nur auf indirektem Wege d. h. nur durch Reduktion mittelst des elektrolytischen Wasserstoffs entstanden sey. Wäre diels der Fall, so würde nur der Antheil des Salzes reducirt werden, der sich an



der Elektrode befindet. Es ist dann aber nicht einzusehen, wie immer neue Mengen von Salz zur Elektrode kommen, da das Salz, wenn es in der Mitte der Flüssigkeit nicht zersetzt wird, nur durch Diffusion aus dem Innern zur Elektrode gelangen könnte. Da ferner die Bestandtheile des Salzes aus großer Entfernung, oft durch mehrere Gefäße hindurch, und mit überraschender Schnelligkeit zu den Elektroden gelangen, so ist man anzunehmen genöthigt, daß das Salz auch in der Mitte des Elektrolyten zersetzt werde.

#### §. 120.

Die Möglichkeit einer direkten Zersetzung des Salzes kann wohl Niemand bezweifeln. Zersetzt man geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd, das bekanntlich wasserfrei ist, durch den galvanischen Strom, so erhält man metallisches Silber an der negativen Elektrode, und an der positiven scheidet sich salpetrige Säure und Sauerstoff ab, da die Salpetersäure, die bei dieser Temperatur nicht wasserfrei existiren kann, in diese ihre Bestandtheile zerfällt. Aehnlich verhält sich das schwefelsaure Silberoxyd.

#### §. 121.

Wollte man dessenungeachtet annehmen, daß die Ausscheidung von Metall aus den wässrigen Lösungen nicht direkt, sondern nur durch den elektrolytischen Wasserstoff geschehe, so folgte aus dieser Annahme, daß das Wasser leichter durch den Strom zersetzbar sey, als das Salz. Wenn aber dabei dem Wasserstoff die Eigenschaft beigelegt wird, das Metall aus seiner Verbindung mit Sauerstoff zu reduciren, also eine größere Verwandtschaft zum Sauerstoff zu besitzen, als das Kupfer im schwefelsauren Kupferoxyd zu demselben hat, so liegt darin ein eigenthümlicher Widerspruch.

#### §. 122.

Ein ähnlicher Widerspruch liegt darin, daß die Zersetzung der Jodsäure durch den Strom, die ich in §. 73 beschrieben habe, keine direkte seyn soll. Es mag im ersten Augenblick auffallend erscheinen, daß ein so sehr elektronegativer Kör-

per, wie das Jod, sich an der negativen Elektrode abscheidet. Aber es bestätigt dies doch nur die längst bekannte Thatsache, daß selbst ein sehr negativer Körper relativ zu einem noch mehr elektronegativen sich als positiv verhalten kann. Die Annahme aber, daß die Jodsäure nur indirekt zersetzt werde, setzt voraus, daß Wasser leichter zersetzbar sey, als die Säure, und daß dennoch die Verwandtschaft des Wasserstoffs zum Sauerstoff die Ausscheidung des Jod's bewirke.

#### §. 123.

Zu einer, einen solchen Widerspruch enthaltenden Annahme kann man sich nur entschließen, wenn unabwiesbare Gründe vorhanden sind, welche die einfache direkte Zersetzung dieser Substanzen aufzugeben nöthigen. Diese liegen ohne Zweifel in der Vorstellung, welche sich diejenigen, die einer direkten Zersetzung der Salze entgegen sind, von dem Vorgange der Elektrolyse gemacht haben. Ich will deshalb versuchen, die meinige, welche zu einer solchen Annahme nicht nöthigt, noch ein Mal, in etwas anderer Form als in §§. 69 und 70 auseinanderzusetzen.

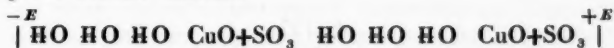
#### §. 124.

Da man nicht im Stande ist die Bewegungen der Ionen im Innern des Elektrolyten unmittelbar wahrzunehmen, so kann man mit großer Sicherheit schliessen, daß dieselben nicht frei in der Flüssigkeit fortbewegt werden, denn sonst müßten sie durch irgend eine Reaction wahrzunehmen seyn. Es bleibt deshalb nur übrig anzunehmen, daß ihre Fortbewegung von Theilchen zu Theilchen stattfindet, und auf abwechselnden Zersetzungen und Wiedervereinigungen beruht, ganz so, wie es die Grotthus'sche Hypothese annimmt. Bei dieser letzteren findet indess die Schwierigkeit statt, daß derselbe Strom die Ionen trennt und sie auch wiederum vereinigt. Nimmt man aber an, daß die Wirkung des Stromes nicht continuirlich ist, sondern aus unendlich vielen, in unendlich kurzen Zeiten auf einander folgenden Entladungen besteht, so bringen diese Entladungen nur die Trennungen hervor, und die Wiedervereinigungen

erfolgen durch die chemische Verwandtschaft der getrennten Bestandtheile.

### §. 125.

Stellt man sich eine Lösung eines Salzes, z. B. von schwefelsaurem Kupferoxyd vor, die wenig Salz im Verhältniß zum Wasser enthält, so kann man, wenn diese hinreichend verdünnt ist, nicht annehmen, daß die Theile des Salzes einander unmittelbar berühren, man muß vielmehr davon ausgehen, daß sich zwischen den Theilen des Salzes immer eine größere Anzahl von Wassertheilen befinden. Man kann sich die in einer Linie liegenden Theile einer solchen Lösung etwa so vorstellen, wie es das folgende Schema andeutet



Das Salz ist in demselben als wasserfrei angenommen, sollte in jedem Salztheilchen auch noch Krystallwasser enthalten seyn, so würden sich nur die Formeln für diese Theilchen ändern, im übrigen bliebe aber die Vertheilung des Salzes zwischen dem Wasser ganz ähnlich. Bei solcher Vertheilung ist, wie schon oben §. 118 bemerkt, nicht denkbar, daß der Strom, oder auch nur ein Theil desselben von Salz zu Salztheilchen mit Uebergehung der Wassertheile fortschreite, und ebensowenig, daß ein solches Fortschreiten von Wasser zu Wasser mit Uebergehung der Salztheile stattfinde, wie es nöthig wäre, wenn der Strom sich im Verhältniß der Widerstände zwischen Salz und Wasser theilen sollte; man ist vielmehr genöthigt, anzunehmen, daß der Strom sowohl von Wasser zu Wasser, als von Wasser zu Salz und von Salz zu Wasser fortschreitet.

### §. 126.

Dieses vorausgesetzt ist der Vorgang in einer solchen Reihe z. B. in der, welche jenes Schema vorstellt, folgender: Der Wasserstoff des an der negativen Elektrode befindlichen Wassertheilchens entweicht, der Sauerstoff desselben Theilchens verbindet sich dagegen mit dem Wasserstoff des

neben ihm liegenden Wassers, dessen Sauerstoff wieder mit dem Wasserstoff des folgenden und so fort bis zum nächsten Salztheilchen. Diefes wird so zersetzt, daß das Metall, im vorliegenden Falle das Kupfer, mit dem Sauerstoff des vorhergehenden Wassers, der Sauerstoff des Oxyds aber, sowie die Säure mit dem Wasserstoff des folgenden Wassers sich verbinden.

Auf diese Weise gelangt die Säure und der Sauerstoff des Oxyds, indem sie sich abwechselnd mit Wasserstoff oder mit Metall verbinden, bis zur positiven Elektrode, und auf ähnliche Weise gelangt auch das Metall zur negativen Elektrode, indem es sich abwechselnd nur mit Sauerstoff zu Oxyd, oder mit Sauerstoff und Säure zu Salz verbindet.

#### §. 127.

Ist die Lösung neutral, so müßte das Kupfer sich so lange als Oxyd ohne Säure fortbewegen, bis es mit dem aus einem nächsten Salztheilchen abgeschiedenen Säurehydrat zusammentrifft. Fände die Zersetzung nur in einer einzigen solchen Reihe statt, wie sie das Schema darstellt, so würden bei starker Verdünnung der Lösung mehrere Zersetzungen hintereinander erfolgen müssen bis das Oxyd wieder Säure antrifft, und dann würde dasselbe, da es im Wasser unlöslich ist, sich ausscheiden. Aber die Salztheile bewegen sich nicht immer in derselben Reihe fort. Das Schema stellt die Lage der Theile in einer beliebigen, die Elektroden verbindenden Linie dar. In einer dicht daneben befindlichen liegen die Salztheile nicht an denselben Stellen, sondern gegen jene verschoben, weil sonst ihre Vertheilung in der Flüssigkeit keine gleichmäßige wäre. Es kann daher begegnen, daß das Oxyd, bevor es mit dem in derselben Reihe entstandenen Säurehydrat zusammentrifft, sich neben einem Theilchen dieses Hydrates in einer benachbarten Reihe befindet, und dann geht es mit diesem die Verbindung ein. Ist die Lösung sauer, so findet das Oxyd an sehr viel mehr Stellen Säure, um sich damit zu verbinden.

## §. 128.

Sollte das Oxyd auch nicht sogleich die Säure treffen, so scheidet es sich doch auch nicht sofort als Niederschlag aus, da, wie bekannt, immer einige Zeit erforderlich ist, bis ein solcher sich bildet, die einzelnen Zersetzungen aber sehr rasch aufeinander folgen, so daß das Oxyd sehr bald wieder mit Säure zusammentrifft. Nur wenn zwischen Salzlösung und der negativen Elektrode sich eine Schicht reinen Wassers befindet, muß sich das Oxyd an der Gränze dieser Schicht ansammeln, da die Säure zu seiner Fortführung gänzlich fehlt.

Hr. Faraday hat die Ausscheidung des Oxyds durch einen sehr interessanten Versuch mit schwefelsaurer Magnesia dargethan (Experimental-Untersuchungen Reihe V. §. 494) und Hr. Buff hat in seinen vor Kurzem veröffentlichten Elektrolytischen Studien <sup>1)</sup> dieselbe bei schwefelsaurem Kupferoxyd nachgewiesen.

Enthält die Schicht zwischen der Salzlösung und der negativen Elektrode auch nur eine geringe Menge von Säure, so sondert sich kein Oxyd aus, sondern es wird dann das Metall bis zur Elektrode ebenso fortgeführt, wie wenn das Salz durch die ganze Flüssigkeit verbreitet ist.

## §. 129.

Ist das Salz gleichmäfsig in der zwischen den Elektroden enthaltenen Flüssigkeit vertheilt, so liegen neben jeder Elektrode sowohl Salz- als Wassertheile; daher werden auch beide zersetzt, so lange der Strom hinreichend stark ist. Wird aber die Intensität desselben vermindert, so scheidet sich nur Metall aus. Diejenige Stromdichte, bei welcher die Entwicklung von Wasserstoff eben aufhört, habe ich die Gränze in Bezug auf diese Salzlösung genannt, §. 31, weil bei jeder geringeren auch nur Metall und kein Wasserstoff an der negativen Elektrode sich ausscheidet. Wenn aber kein Wasserstoff sich entwickelt, so ist auch kein Grund, anzunehmen, daß Wasser zersetzt werde. Das Fehlen von Wasserstoff zeigt nur, daß die Stromgränze

1) Liebig und Wöhler, Ann. d. Chem. und Pharm. CV. 145.

eingetreten ist, bei welcher nur die besserleitenden Salztheile zersetzt werden. Es versteht sich indess von selbst, daß diese Gränze sich nur auf die Schicht der Flüssigkeit bezieht, welche die Elektrode unmittelbar berührt, nicht aber auf das Innere derselben.

### §. 130.

Diese auswählende Eigenschaft des Stroms habe ich verglichen mit der Entladung eines Conductors durch isolirte Kugeln von verschiedenem Leitungsvermögen §. 55 und ich halte diesen Vergleich noch jetzt für sehr geeignet den Vorgang der Elektrolyse klar zu machen. Mir ist kein geeigneteres Mittel bekannt, sich Rechenschaft zu geben, weshalb bei einer gewissen Intensität des Stroms nur die eine von den die Elektrode berührenden Verbindungen zersetzt werde, die andre aber gar nicht, §. 30, weshalb bei unveränderter Flüssigkeit und bei constanter Stromstärke die Gränze dieser Ausscheidung proportional mit der Gröfse der Elektroden wächst, oder, was dasselbe ist, weshalb sie bei derselben Stromdichte beginnt (§. 49); so wie endlich weshalb diese Gränze sich mit der Zusammensetzung der Flüssigkeit in der Weise ändert, daß sie einer um so gröfseren Stromdichte entspricht, je gröfser die Concentration der Lösung ist. §. 50.

### §. 131.

Das Auswählen gewisser Theile beim Uebergange des Stromes ist zwar nur in der Schicht zu beobachten, welche die negative Elektrode berührt, und der Gränzwertb bezieht sich auch nur auf diese, allein es ist wahrscheinlich, daß auch im Innern des Elektrolyten, beim Uebergange der Electricität aus einem Querschnitt in den nächsten, von den verschiedenen Theilen, welche in diesem letzteren ein und dasselbe Theilchen des vorhergehenden berühren, das besserleitende zersetzt wird. Ist dieß der Fall, so begreift man, wie es zugeht, daß die Bestandtheile des besserleitenden Salzes, weil sie vorzugsweise zersetzt werden, auch vorzugsweise in dem Elektrolyten fortbewegt und zu den Elektroden geführt werden.

## §. 132.

Auch das specifische Gewicht übt einen bedeutenden Einfluß auf die Zersetzung. Denn wie bereits in §§. 83 bis 85 nachgewiesen, bildet das an der positiven Elektrode entstehende Salz eine concentrirte Auflösung, welche die unteren Schichten der Flüssigkeit einnimmt, und sich nur langsam mit der verdünnteren Lösung mischt.

## §. 133.

Daniell war der Ansicht, daß Sauerstoff und Säure als eine chemische Verbindung fortgeführt werden. Er sah sich zu derselben genöthigt, weil er eine besondere Schwierigkeit darin fand, daß durch denselben Strom, durch welchen nur ein Aequivalent Wasserstoff oder Metall zur negativen Elektrode gelangt, ein Aequivalent von Sauerstoff und ein Aequivalent von Säure zur positiven gelangen. Deshalb betrachtete er die Säure und den Sauerstoff als eine *dem Wasserstoff aequivalente Verbindung*. Diefs ist das eigenthümliche der Daniell'schen Ansicht, denn daß Säure und Sauerstoff zum positiven Pole gelangen, war schon früher bekannt. Allein aus Daniell's eigenen Versuchen, so wie aus den später von mir angestellten, geht hervor, daß jene Ansicht nicht die richtige ist. Denn wenn Säure und Sauerstoff eine chemische Verbindung bilden, und als solche zur Elektrode geführt werden, so müssen sie auch bis zu dieser in Verbindung miteinander bleiben, und können erst an derselben zerfallen. Dann würde sich aber ein volles Aequivalent von beiden an dieser Elektrode finden. Man müßte sonst annehmen, daß ein Theil der an der Elektrode angelangten Säure sich wieder in der übrigen Flüssigkeit verbreitet habe und durch die poröse Scheidewand hindurch zur negativen Elektrode gewandert sey, was mindestens unwahrscheinlich ist.

## §. 134.

Man hat wohl behauptet, daß die Daniell'sche Ansicht eine Stütze in den neueren Theorien der organischen Chemie finde. Diefs ist aber keineswegs der Fall. Nach diesen Theorien kann der Wasserstoff vertreten werden

durch Metall, aber wenn man der Verbindung das Metall oder den Wasserstoff entzieht, so bleibt nicht eine Verbindung von Säure und Sauerstoff zurück, sondern der Rest zerfällt in seine Bestandtheile. Dafs einige Chemiker die Salze, z. B. das schwefelsaure Kupferoxyd  $\text{CuSO}_4$  schreiben, ist kein Beweis dafür, dafs sie  $\text{SO}_4$  als eine chemische Verbindung ansehen. Andere schreiben statt dessen bekanntlich  $\left. \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{Cu} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2$ , um anzudeuten, dafs das Salz zum Typus Wasser gehört.

### §. 135.

In Bezug auf die Mengen, welche an den Elektroden abgeschieden werden, haben die Versuche gelehrt, dafs der Sauerstoff den Stromintensitäten proportional ist, dafs dagegen an der negativen Elektrode die positiven Bestandtheile stets in solchen Verhältnissen frei werden, wie sie mit einer und derselben Menge Sauerstoff oder deren Aequivalent verbunden, in dem Elektrolyten enthalten sind. Deshalb wird für ein Aequivalent Sauerstoff aus dem Kupferchlorid nur ein Cu, dagegen aus dem Kupferchlorür  $2\text{Cu}$  frei. Ebenso wird aus dem Zinnchlorür ein Sn, dagegen aus dem Zinnchlorid  $\frac{1}{2}\text{Sn}$  frei, und in gleicher Weise wird aus der Lösung von Jodsäure  $\frac{1}{2}\text{J}$  frei. Diese Mengen sind daher als positive Bestandtheile elektrolytisch äquivalent, und ebenso sind die Verbindungen, aus denen sie durch ein und denselben Strom erhalten werden, nämlich  $\text{H} + \text{O}$ ,  $\text{Cu} + \text{Cl}$ ,  $2\text{Cu} + \text{Cl}$ ,  $\frac{1}{2}\text{Sn} + \text{Cl}$ ,  $\text{Sn} + \text{Cl}$ ,  $\frac{1}{2}\text{J} + \text{O}$  u. s. f. elektrolytisch aequivalent.

Wird statt der Jodsäure die Jodwasserstoffsäure durch den Strom zersetzt, so scheidet sich das Jod an der positiven Elektrode ab, und dann sind J und O aequivalent.

### §. 136.

Dafs das Faraday'sche Gesetz der aequivalenten Zersetzung nicht für die sogenannten Atomgewichte, sondern nur für die im vorhergehenden §. bezeichneten Mengen gelten kann, ist nicht schwer einzusehen. Die Atomgewichte sind nämlich nur in einzelnen Fällen auch die Aequiva-



lente, weil eine Aequivalenz immer nur in Bezug auf die Verwandtschaft zu einem bestimmten Körper stattfinden kann. So sind z. B. die Atomgewichte von Sauerstoff = 8; Schwefel = 16; Jod = 126,3 zugleich auch die Aequivalente dieser Stoffe in Bezug auf ihre Verbindungen mit Wasserstoff, aber nicht in Bezug auf ihre Verbindungen mit Sauerstoff. Es kommt sogar darauf an, welche Verbindungen in Betracht gezogen werden. In der Schwefelsäure und Jodsäure bedarf z. B. ein Sauerstoff  $\frac{1}{3}S = \frac{16}{3}$  und  $\frac{1}{3}J = \frac{126,3}{3}$ ; in der schweflichten Säure und der Ueberjodsäure bedarf dasselbe  $\frac{1}{2}S = \frac{16}{2}$  und  $\frac{1}{2}J = \frac{126,3}{2}$ . Ebenso verhält es sich mit den Salzen und ähnlichen Verbindungen. Die Atomgewichte des Eisenoxyduls  $2Fe + 2O$  und des Eisenoxyds  $2Fe + 3O$  sind, in Bezug auf ihre Verbindungen mit ein und derselben Menge von Schwefelsäure, nicht aequivalent, sondern in Bezug hierauf sind  $2Fe + 2O$  und  $\frac{2}{3}(2Fe + 3O)$  aequivalent. In diesen verhält sich das Eisen wie  $Fe : \frac{2}{3}Fe$ . Deshalb haben auch Gerhardt und Laurent zwei verschiedene Bezeichnungen für diese Aequivalente eingeführt, und bezeichnen dieselben mit  $Fe = 28$  und  $fe = 18,6$ ; und dem entsprechend würden sie beim Kupfer zwei Aequivalente annehmen  $Cu = 31,7$  und  $cu = 63,4$  <sup>1)</sup>.

### §. 137.

Die größte Schwierigkeit haben in Bezug auf die elektrolytische Aequivalenz, seitdem Faraday dieselbe nach-

- 1) Ich erwähne diese verschiedene Bezeichnung nur um zu zeigen, wie wenig die Atomgewichte für gleich mit den Aequivalenten genommen werden dürfen, nicht aber weil ich die Einführung derselben für zweckmäßig erachte. Im Gegentheil würde es nach meiner Ansicht besser seyn  $\frac{2}{3}Fe$  statt  $fe$ , und  $2Cu$  statt  $cu$  zu schreiben. Die Formeln würden dadurch kaum complicirter ausfallen, dagegen würden Mißverständnisse vermieden und außerdem der Vortheil erreicht werden, daß man sich von gewissen Umwandlungen z. B. von  $SO_2 \left\{ O_2 \right.$  in  $SO_2 \left\{ O_2 \right.$  leichter Rechenschaft geben könnte. Man muß dann freilich zugeben, daß  $H$  sowohl durch  $Fe$  als durch  $\frac{2}{3}Fe = fe$  vertreten werden kann, was man ebenso, wenn auch vielleicht weniger bewußt, that, indem man  $H$  bald durch  $Fe$  bald durch  $fe$  vertreten läßt.

gewiesen, stets die Sauerstoffsalze gewährt. Diese Schwierigkeit hat ihren Grund hauptsächlich darin, daß man die Salze nach der bisher üblichen chemischen Ansicht als aus Säure und Basis zusammengesetzt betrachtet. Sie verschwindet, oder wird wenigstens viel geringer, wenn man von der in der organischen Chemie jetzt ziemlich allgemein verbreiteten Substitutionstheorie ausgeht; was man um so mehr zu thun berechtigt ist, da, wie ich glaube nachgewiesen zu haben, die Elektrolyse immer nur auf Substitution beruht. Um zu zeigen, wie sich die elektrolytische Aequivalenz aus der chemischen Substitutionstheorie herleiten läßt, will ich mich der in dieser üblichen Bezeichnungsweise bedienen.

### §. 138.

Geht man von dem Typus Wasser  $= \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right\}^1$  aus, so erhält man bekanntlich, wenn das eine H durch Metall  $= \text{M}$  vertreten wird, das Hydrat des Oxyds  $\begin{matrix} \text{M} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right\}$ . Wird auch das andere H durch M ersetzt, so entsteht  $\begin{matrix} \text{M} \\ \text{M} \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right\}$ , das wasserfreie Oxyd. Wird von den beiden H das eine durch das Radical der Säure ersetzt, so entsteht das Hydrat der Säure z. B. das Hydrat der Schwefelsäure  $= \begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right\}^2$ . Wird auch das andere H durch dasselbe Radical vertreten, so entsteht die wasserfreie Säure  $\begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right\}$ . Wird ein H durch Metall z. B. durch Kupfer  $= \text{Cu}$  und das andere durch das Radical der Säure vertreten, so entsteht schwefels. Kupfer-

- 1) Abweichend von der jetzt allgemein üblichen Bezeichnung habe ich  $\text{H}$  statt  $\text{H}$  geschrieben, um mit Rücksicht auf die bei der Elektrolyse sich entwickelnden Gasmengen, jedem Mißverständniß so weit als möglich vorzubeugen.
- 2) Es ist für die Zersetzungen, um die es sich hier handelt, gleichgültig, ob man die Schwefelsäure als einbasisch  $\begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right\}$  oder als zweibasisch  $\begin{matrix} \text{S}_2\text{O}_4 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left\{ \text{O}_4 \right\}$  betrachtet. Ich habe die Formel für die einbasische als die einfachere vorgezogen.

oxyd =  $\left. \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{Cu} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2$ . Würde das Cu durch  $\text{cu} = 2\text{Cu}$  vertreten, so entstünde schwefelsaures Kupferoxydul  $\left. \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{cu} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2$  =  $\left. \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{Cu}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2$ .

Ebenso wie die Schwefelsäure gehört auch die Salpetersäure  $\left. \begin{smallmatrix} \text{NO}_4 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2$  zum Typus Wasser; dagegen würde die Phosphorsäure zum Typus  $\left. \begin{smallmatrix} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_6$  gehören, indem  $\text{H}_3$  vertreten wird durch  $\text{PO}_2$ .

### §. 139.

In dem folgenden, nach dieser Bezeichnungsweise ausgeführten Schema soll die oberste Reihe die Lage der Theilchen in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd bezeichnen, in der sich dieselben vor der Elektrolyse befinden. Die mit + E und — E bezeichneten Linien bedeuten die Elektroden, von denen vorausgesetzt wird, daß sie sich nicht mit der Säure zu verbinden vermögen, also etwa aus Platina bestehen. Eine solche Lösung enthält zwar stets mehr als 2 Atome Wasser auf ein Atom Salz, für die folgende Betrachtung ist dies indess von keiner Bedeutung, dagegen werden die Veränderungen, welche durch die Elektrolyse entstehen, übersichtlicher, wenn man eine geringere Menge von Wasser annimmt.

Die zweite Reihe des Schema's stellt die Lage der Theile und ihre Zusammensetzung dar, nachdem ein Cu an der negativen und ein O an der positiven Elektrode ausgeschieden ist. In dieser, wie in allen folgenden Reihen sind die ausgeschiedenen Theile außerhalb der Elektroden geschrieben.

Nachdem wieder ein O ausgeschieden, haben die Theile die Lage der dritten Reihe angenommen. An der positiven Elektrode haben sich  $\text{SO}_3$  und  $\text{HO}$  zu  $\left. \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2$  vereinigt. Es enthält diese Reihe aber jetzt ein Theilchen weniger, als die erste. Dies ersetzt sich, indem ein neues Theilchen von der Seite, aus der umgebenden Flüssigkeit in diese

Reihe eintritt. Da die umgebende dieselbe Zusammensetzung hat, wie die ursprünglich in der ersten Reihe angenommene Flüssigkeit, so gelangen Salz und Wasser in demselben Verhältniß in die Reihe, von der hier die Rede ist, in welchem sie in der Lösung vorhanden sind, also im vorliegenden Falle auf zwei Wasser ein Salz. Zur besseren Uebersicht sind in dem Schema die eingetretenen Theilchen mit einer Zahl oben bezeichnet, welche zugleich die Reihenfolge ihres Eintritts angiebt, und ist angenommen, daß sie gerade in der Mitte eintreten.

Die vierte, sowie alle folgenden Reihen stellen die jedesmalige Lage der Theilchen dar, nachdem immer ein O ausgeschieden ist.

	-E	+E
Cu	$\text{SO}_2\text{Cu}$	$\text{SO}_2\text{Cu}$
CuH	$\text{SO}_2\text{H}$	$\text{SO}_2\text{H}$
Cu 2H	$\text{SO}_2\text{Cu}$	$\text{SO}_2\text{Cu}$
2Cu 2H	$\text{SO}_2\text{H}$	$\text{SO}_2\text{H}$
2Cu 3H	$\text{SO}_2\text{Cu}$	$\text{SO}_2\text{Cu}$
2Cu 4H	$\text{SO}_2\text{Cu}$	$\text{SO}_2\text{Cu}$
3Cu 4H	$\text{SO}_2\text{H}$	$\text{SO}_2\text{H}$
3Cu 5H	$\text{SO}_2\text{Cu}$	$\text{SO}_2\text{Cu}$
4Cu 5H	$\text{SO}_2\text{H}$	$\text{SO}_2\text{H}$

## §. 140.

Dieses Schema zeigt, wie die Säure sich allmählich an der positiven Elektrode ansammelt. Es braucht wohl nicht erwähnt zu werden, daß wenn die älteren chemischen Formeln für das Salz und das Wasser gebraucht werden, das Schema dasselbe Resultat liefert. Enthielte die elektrolytische Flüssigkeit statt  $\text{SO}_2$   $\left. \begin{matrix} \text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \right\}$  Chlorwasserstoffsäure  $\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{H} \end{matrix}$ , so würde der Austausch der Bestandtheile in ganz ähnlicher Weise erfolgen. Zwar gehören Chlorwasserstoff so wie auch die Chlormetalle nicht zum Typus Wasser, sondern zum Typus Wasserstoff, allein zwischen diesen beiden Typen findet der Austausch der Bestandtheile ganz in derselben Weise statt, wie zwischen Verbindungen, die dem einen Typus allein angehören.

Bestände die positive Elektrode aus Kupfer, so würde sich die Säure mit diesem Metall verbinden. Der Vorgang wäre dann etwas anders als ihn das obige Schema darthut, man kann sich denselben aber leicht in ähnlicher Weise herleiten.

## §. 141.

Sollte die an der positiven Elektrode freigewordene Säure in der Reihe verbleiben, in der sie ausgeschieden ist, wie dieß das Schema §. 139 voraussetzt, so würde die Elektrolyse in dieser Reihe aufhören, sobald sich an der Elektrode nur wasserfreie oder ganz concentrirte Säure befindet, weil diese sehr schwer zersetzbar ist. Da die Elektrolyse aber nicht so bald aufhört, so muß entweder die Säure aus dieser Reihe sich fortbewegen, oder die Zersetzung muß in einer anderen Reihe erfolgen.

## §. 142.

Aus dem Schema §. 139 geht zugleich hervor, daß wenn die Zersetzung so regelmäsig erfolgt, wie es dasselbe voraussetzt, weder eine Anhäufung noch eine Veränderung der elektropositiven Bestandtheile an der negativen Elektrode stattfindet, und daß eine solche auch nicht stattfinden würde, wenn die Theilchen aus der umgebenden Flüssigkeit in der

Nähe einer der Elektroden in die Reihe eintreten sollten. Da sich aber unter gewissen Umständen eine Veränderung an der negativen Elektrode zeigt, so muß sie einen andern Grund haben. Dieser ist, wie bereits §. 52 erwähnt, darin zu suchen, daß der Strom, wenn er nicht ausreicht um sämtliche Theile, welche die Elektrode berühren, gleichzeitig zu zersetzen, vorzugsweise die zersetzt, welche Metall enthalten, das sind die Salztheile. Durch diese auswählende Zersetzung wird die Zusammensetzung der Flüssigkeit in der Nähe der negativen Elektrode verändert. Daß die Zersetzung nicht immer in derselben Reihe erfolgt, wenn diese Veränderung eintritt, ist einleuchtend.

#### §. 143.

Ich kann schließlicb nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, daß die Substitutionstheorie geeignet scheint eine Erscheinung zu erklären, die bis jetzt ganz unerklärt dasteht.

Es ist bekannt, daß reines Wasser den galvanischen Strom sehr schlecht leitet, daß aber die Leitungsfähigkeit bedeutend zunimmt durch einen Zusatz einer Säure, z. B. Schwefelsäure, obgleich diese in ihrem wasserfreien Zustande den Strom ebensowenig zu leiten vermag.

Ich habe wasserfreie Schwefelsäure durch einen Strom von acht Bunsen'schen Elementen zu zersetzen versucht, allein es hat mir dieß nicht gelingen wollen, obgleich die Elektroden sich in dem möglichst kleinsten Abstände befanden. Ebenso verhielt sich wasserfreie schweflichte Säure. Auch diese wurde nicht zersetzt, als sie bei einer Temperatur, bei welcher sie unter dem Drucke der Atmosphäre noch nicht kochte, der Einwirkung desselben Stromes ausgesetzt wurde. Durch einen Zusatz von Wasser wurden beide Säuren gut leitend. Eine Mischung von zwei sehr schlechten Leitern ist folglich ein sehr guter Leiter.

#### §. 144.

Mir scheint, man könnte diese auffallende Erscheinung auf folgende Weise erklären.

Nach der Substitutions-Theorie enthalten die zum Typus

Wasser gehörenden Verbindungen zwei substitutionsfähige Bestandtheile. Diese sind im Wasser  $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right.$ , sowie in der wasserfreien Schwefelsäure  $\begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right.$ , der wasserfreien schweflichten Säure  $\begin{matrix} \text{SO} \\ \text{SO} \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right.$  und den andern wasserfreien Säuren einander gleich. Es geht aber aus andern rein chemischen Erscheinungen hervor, und ist auch von vorn herein sehr wahrscheinlich, daß diejenigen Verbindungen, die zwei gleiche substitutionsfähige Bestandtheile enthalten, viel schwerer zersetzbar sind, als diejenigen, in welchen diese Bestandtheile verschieden sind, und daß sie um so leichter zersetzbar sind, je mehr der eine dieser Bestandtheile elektronegativer in Bezug auf den andern ist. Geht man hiervon aus, so ist das Hydrat der Schwefelsäure  $\begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right.$  deshalb so leicht zersetzbar, weil  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}$  elektrochemisch sehr verschieden sind. Auch erklärt sich weshalb die Salze so leicht, und sogar noch leichter als das Hydrat ihrer Säuren zersetzbar sind, und ebenso weshalb das Wasser und die wasserfreien Säuren sich so schwer zersetzen lassen.

#### §. 145.

Eine Bestätigung erhält diese Erklärung dadurch, daß auch der Aether  $\begin{matrix} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{C}_2 \text{H}_5 \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right.$  durch den Strom sehr schwer oder gar nicht zersetzbar ist; wogegen der Alkohol  $\begin{matrix} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right.$  sich bekanntlich sehr viel leichter zersetzen läßt. Aehnlich wie der Aethyläther verhält sich auch Amyläther, auch dieser leitet bei Anwendung eines Stroms von 10 Bunsen'schen Elementen, und einem Abstände der Elektroden von wenigen Millimetern den Strom nicht, wogegen Amylalkohol sich in Bezug auf seine Leitungsfähigkeit ganz ähnlich wie Aethylalkohol verhält.



### III. Ueber Niobfluorid; von Heinr. Rose.

Das Hydrat der Niobsäure löst sich in wässriger Fluorwasserstoffsäure leicht auf; die Lösung giebt mit anderen Fluorverbindungen eine Reihe von krystallisirten Doppelsalze, von denen nur einige dargestellt wurden. Die Doppelverbindungen des Niobfluorids mit den alkalischen Fluormetallen haben eine Neigung sich mit sogenannten sauren Fluormetallen (Verbindungen von Fluormetallen mit Fluorwasserstoff) zu vereinigen; eine Neigung, welche ich bei den Tantalfluorid-Verbindungen nicht bemerken konnte.

*Niobfluorkalium.* — Wird die Lösung der Niobsäure in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kali versetzt, so entsteht dadurch ein starker voluminöser Niederschlag, der sich aber in dem Grade vermindert, als man die Menge des kohlen sauren Kalis vermehrt. Die Flüssigkeit wurde der Neutralisation nahe gebracht. Beim Erwärmen der nur noch schwach sauren Flüssigkeit löste sich alles auf, bis auf einen geringen Rückstand. Die durch einen Silbertrichter filtrirte Flüssigkeit setzte in der Platinschale, nachdem sie einer Temperatur mehrere Grade unter dem Gefrierpunkte (der zufälligen Lufttemperatur) ausgesetzt worden, nach mehreren Stunden eine Krystallrinde ab. Die Mutterlauge wurde dann abgegossen, und die Krystallkruste so lange zwischen Fließpapier gepresst, bis dasselbe nicht mehr benetzt wurde.

2,400 Grm. des bei 70° getrockneten Salzes verloren 0,030 Grm. Feuchtigkeit bei 100° C. Darauf bis zu 120° erhitzt, erlitt es keine weitere Gewichtsverminderung.

Das Salz wurde darauf in heißem Wasser gelöst, wobei ein Rückstand blieb, der aber keine krystallinisch-körnige Beschaffenheit wie das Salz, sondern eine flockige wie Niobsäure hatte. Die Ausscheidung der Säure vermehrte sich durchs Erhitzen; als aber verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt wurde, entstand eine vollständig klare Flüssigkeit.

Diese Erscheinung, die mir anfangs auffallend war, rührt daher, daß die ausgeschiedene Niobsäure sich wiederum in der Fluorwasserstoffsäure löste, welche durch das Zusetzen von Schwefelsäure frei geworden war. Die Flüssigkeit wurde abgedampft, und der Rückstand so lange erhitzt, bis alle überschüssige Schwefelsäure verjagt worden war, darauf mit heißem Wasser behandelt, und die ungelöste Niobsäure abfiltrirt. Sie wog nach dem Glühen 1,028 Grm. — Die von der Niobsäure getrennte Flüssigkeit hinterließ nach dem Abdampfen 1,620 Grm. schwefelsaures Kali. Die Zusammensetzung des Salzes ist hiernach im Hundert.

Kalium	30,67
Niob	32,65
Fluor (als Verlust)	36,68
	<hr/> 100,00.

Das Kalium erfordert 14,74 Th. Fluor um Fluorkalium und das Niob 25,18 Th. um  $\text{Nb F}^2$  zu bilden. Es ist indessen weniger Fluor durch den Verlust gefunden worden. Das Salz enthielt offenbar noch eine geringe Menge von  $\text{KF} + \text{HF}$ , die schwer davon zu trennen gewesen wäre. Und in der That zeigten sich geringe Mengen von Wasser, wenn das Salz mit einem Uebermaafs von frisch geglühtem Bleioxyd erhitzt wurde. Bringt man dies in Anschlag, so ist die Zusammensetzung wesentlich  $\text{KF} + \text{Nb F}^2$ .

Das Salz röthet stark befeuchtetes Lackmuspapier. In einem Platinlöffel geschmolzen zeigt es dieselbe merkwürdige Erscheinung wie das Tantalfluorkalium. Es schmilzt leicht bei geringer Hitze, bei stärkerer Hitze wird es aber unschmelzbar, und der Rückstand erscheint darauf ganz blau. Befeuchtetes Lackmuspapier wird von dem Rückstand gebläut.

Aus der von dem beschriebenen Salze getrennten Lösung wurde durchs Eindampfen noch ein zweites Salz nach dem Erkalten, aber nur in geringer Menge, erhalten, das nach dem Pressen zwischen Fließpapier und nach einem Trocknen bei  $100^\circ \text{C.}$  sich leicht und vollständig in Wasser löste, welche Lösung durch einen Zusatz von ver-

dünnter Schwefelsäure sich nicht trübte. Aus dem zur Trockniß abgedampften Rückstand wurden aus 1,022 Grm. des Salzes 0,402 Grm. Niobsäure und 0,750 Grm. schwefelsaures Kali erhalten.

Im Hundert ist daher die Zusammensetzung des Salzes:

Kalium	32,90
Niob	29,63
Fluor (als Verlust)	37,47
	<u>100,00.</u>

Das Kalium erfordert 15,83 Theile Fluor und das Niob 23,02. Diese Mengen verhalten sich nahe wie 2 : 3. Wenn das Salz nicht eine Mengung des vorigen Salzes mit Fluorkalium ist, was wohl wahrscheinlich seyn kann, so ist seine Zusammensetzung durch  $4KF + 3NbF^2$  auszudrücken.

Die Mutterlauge von diesem Salze gab durch ferneres Concentriren noch eine bedeutende Menge von einem zerfließlichen krystallinisch-fasrigen Salze, das aus reinem wasserhaltigen Fluorkalium bestand.

Die Doppelverbindung von Fluorkalium mit Niobfluorid kann mit saurem Fluorkalium verbunden werden. Bei einer anderen Bereitung wurde Niobsäurehydrat in Fluorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung wurde mit Kalihydrat vermischt, so aber, daß sie noch sauer blieb, und bis zur Krystallhaut abgedampft. Die erhaltenen Krystalle wurden zwischen Fließpapier geprefst und bei 100° C. getrocknet. Aus 1,432 Grm. des Salzes wurden 1,174 Grm. schwefelsaures Kali und 0,396 Grm. Niobsäure erhalten.

Die Zusammensetzung im Hundert ist daher:

Kalium	36,80
Niob	20,82
Fluor (als Verlust)	42,38
	<u>100,00.</u>

Zur Bildung von Fluorkalium gehören 17,70 Th. Fluor, und zur Bildung von Niobfluorid 16,05 Th.; im Ganzen also 33,75 Th. Besteht die Differenz zwischen dieser Zahl und dem sich aus dem Verluste ergebenden Fluorgehalte aus Fluorwasserstoff, so sind in den 8,53 Proc. dieselben 8,10 Fluor

enthalten. Die Fluormengen, die sich mit dem Kalium, dem Niob und dem Wasserstoff verbinden, verhalten sich also wie  $1:1:\frac{1}{2}$ , und die Zusammensetzung der Verbindung kann durch  $2\text{K F} + \text{Nb F}^2 + \text{H F}$  oder rationeller durch  $(\text{K F} + \text{Nb F}^2) + (\text{K F} + \text{H F})$  ausgedrückt werden.

*Niobfluornatrium.* — Eine Lösung von Niobsäurehydrat in Fluorwasserstoffsäure wurde mit kohlensaurem Natron versetzt, bis die Lösung noch schwach, aber deutlich sauer reagirte. Es entstand dadurch ein krystallinischer Niederschlag, der sich nicht wieder löste, als die Flüssigkeit der Neutralisation sich näherte. Das auskrystallisirte Salz wurde getrennt, mit wenig kaltem Wasser abgewaschen und zwischen Löschpapier geprefst. Durch's Trocknen bei  $100^\circ \text{C}$ . änderte es sein Gewicht nicht.

1,531 Grm. des getrockneten Salzes mit Wasser behandelt, lösten sich vollständig in demselben durch gelindes Erwärmen auf. Die Lösung mit Schwefelsäure versetzt, blieb klar. Zur Trocknifs eingedampft, wurden aus dem Rückstand 0,394 Grm. Niobsäure und 1,250 Grm. schwefelsaures Natron erhalten. Die Zusammensetzung des Salzes im Hundert ist also:

Natrium	26,56
Niob	19,38
Verlust	54,06
	<hr/> 100,00

Der Verlust besteht nicht in Fluor allein, denn das bei  $100^\circ \text{C}$ . getrocknete Salz gab eine sehr bedeutende Menge von reinem Wasser, als es mit einem Uebermaafs von frisch geglühtem Bleioxyd erhitzt wurde. Das Salz enthielt also Fluorwasserstoff.

Die Menge des Fluors, welchen das Niob und das Natrium aufnehmen, sind 14,95 und 21,58. Der im Salze enthaltene Fluorwasserstoff beträgt daher 7,53 Proc., die 7,15 Fluor enthalten. Die Fluormengen, welche der Wasserstoff, das Niob und das Natrium aufnehmen, verhalten sich also wie  $1:2:3$ ; und die Zusammensetzung des Salzes ist daher

$3 \text{Na F} + \text{Nb F}^2 + \text{HF}$  oder vielmehr  $(2 \text{Na F} + \text{Nb F}^2) + (\text{Na F} + \text{HF})$ .

Wird dieses Salz im Platinlöffelchen erhitzt, so wird es zuerst blau, schmilzt aber nicht bei der Hitze, bei welcher die Verbindungen des Fluorkaliums mit Niobfluorid schmelzen, und wird dann weiß.

Die vom ersten Anschufs des Salzes getrennte Flüssigkeit gab nach dem Concentriren durch Abdampfen aufs Neue ein krystallinisches Salz, das zwischen Fließpapier stark gepreßt und bei  $100^\circ \text{C}$ . getrocknet wurde. Es löste sich nach dem Trocknen vollständig in Wasser auf; die Lösung wurde ebenfalls nicht, wie die des vorigen Salzes, durch Schwefelsäure getrübt. Zur Trocknifs abgedampft, wurden aus dem Rückstand von 1,301 Grm. des getrockneten Salzes 0,452 Grm. Niobsäure und 0,984 Grm. schwefelsaures Natron erhalten. Das Salz enthält daher im Hundert:

Natrium	24,60
Niob	26,17
Verlust	49,23
	<hr/> 100,00

Auch hier wie bei dem vorigen Salze besteht der Verlust aus Fluor und aus Fluorwasserstoff. Die Mengen des Fluors, welche das Niob und das Natrium aufnehmen, betragen 20,19 und 20,00. Es sind also 9,04 Proc. Fluorwasserstoff im Salze, die 8,58 Fluor enthalten. Man kann daher annehmen, daß die Zusammensetzung des Salzes sey  $2 \text{Na F} + \text{Nb F}^2 + \text{HF}$ , oder vielmehr  $(\text{Na F} + \text{Nb F}^2) + (\text{Na F} + \text{HF})$ .

Die Mutterlauge des zweiten Anschusses wurde in einer Platinschale der Luft ausgesetzt, wodurch die Flüssigkeit mit der Zeit verdampfte, und ein blättrig krystallinisches Salz zurückblieb, das bei  $100^\circ \text{C}$ . getrocknet wurde. Es löste sich vollständig in Wasser auf, und die Lösung blieb wie die der anderen Fluorverbindungen des Niobs bei einem Zusatz von Schwefelsäure klar. Wie die andern Verbindungen analysirt, gaben 1,320 Grm. des Salzes

0,802 Grm. schwefelsaures Natrium und 0,639 Grm. Niob-säure. Es enthält das Salz daher im Hundert:

Natrium	19,77
Niob	36,46
Verlust	43,77
	<hr/> 100,00

Das Natrium erfordert 16,06 Th. und das Niob 28,12 Th. Fluor. Die Menge des Fluors, die sich aus dem Verluste ergibt, giebt eine ähnliche Zahl, wie die Summe beider Fluormengen, so dafs in diesem Salzanschuß Fluorwasserstoff nicht vorhanden seyn kann. Das Salz besteht also wesentlich, wie das des zweiten Anschusses aus  $\text{Na F} + \text{Nb F}^2$ , aber ohne  $\text{Na F} + \text{H F}$ , gemengt aber mit etwas  $\text{Na F}$ .

Man ersieht aus diesen Versuchen, dafs das Niobfluorid sich in vielen Verhältnissen mit den alkalischen Flurnmetallen und mit Fluorwasserstoff verbinden kann, und wahrscheinlich wird das Niobfluorid sich mit anderen Fluormetallen auf eine ähnliche Weise in mannichfaltigen, aber doch einfachen Verhältnissen vereinigen können.

Auffallend ist es aber, dafs unter den dargestellten Verbindungen keine sich findet, die den neutralen niobsauren Salzen entspricht, in denen der Sauerstoff in der Base zu dem in der Säure sich wie 1 : 4 verhält.

IV. *Magnetische Untersuchungen, angestellt mit dem Diamagnetometer des Hrn. Prof. Weber; von Adam Arndtsen,*

Adjunct an der Universität zu Christiania.

Durch Versuche von W. Weber <sup>1)</sup>, J. Müller <sup>2)</sup> und Joule <sup>1)</sup> ist bewiesen worden, dafs der Magnetismus des Eisens bei immer wachsenden magnetisirenden Kräften sich zuletzt einem Gränzwert h nähert, den er nie überschreiten kann.

Dieses Factum hat, wie bekannt, dadurch ein besonderes Interesse gewonnen, dafs es zur Entscheidung dienen kann, welche von den verschiedenen für den Magnetismus aufgestellten Hypothesen als die wahrscheinlichste angesehen werden müsse (nämlich Ampère's Theorie der drehbaren Molecularströme). Nun ist indessen, meines Wissens, das Eisen der einzige der zahlreichen magnetischen Körper, mit dem derartige Versuche angestellt worden sind, was gewifs darin seinen Grund hat, dafs die Mehrzahl von diesen Körpern nur einen verhältnifsmäfsig sehr geringen Grad von Magnetismus anzunehmen fähig ist, und dafs man bis zur letzten Zeit der experimentellen Hilfsmittel zur genauen Messung solcher schwachen magnetischen Kräfte entbehrte.

Dieser Mangel ist nun, wie bekannt, aufs Vollständigste entfernt durch das von Hrn. Prof. W. Weber construirte Instrument, welches, da es ursprünglich zur Untersuchung von diamagnetischen Körpern bestimmt war, den Namen *Diamagnetometer* führt, aber offenbar ebenso gut zur Messung ferromagnetischer Kräfte benutzt werden kann, sobald nur diese Kräfte schwach genug sind.

- 1) Elektrodynamische Maafsbestimmungen, insbesondere Diamagnetismus, S. 566.
- 2) Bericht über die neuesten Fortschritte der Physik Bd. I, S. 494. — Pogg. Ann. Bd. 79, S. 337.
- 3) *The Annals of Electricity etc. by W. Sturgeon. Vol. V, p. 472.*

Da ich während meines Aufenthaltes in Göttingen durch die Güte des Hrn. Prof. Weber dieses Instrument zu studiren und benutzen Gelegenheit hatte, so habe ich mit demselben eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Hauptziel war nachzuweisen, inwiefern jenes für Eisen constatirte Gesetz auch in Bezug auf andere magnetische Körper, sowohl im festen wie im flüssigen Aggregatzustand, seine Gültigkeit habe.

Gleich zu Anfang dieser Untersuchungen zeigte sich ein beim ersten Anblicke ganz räthselhaftes Phänomen, was indessen augenscheinlich in der eigenthümlichen Construction des Instrumentes seinen Grund hatte. Dieses Phänomen aufzuklären und zu beherrschen stellte sich also als die erste Aufgabe dar, welche zu lösen nur durch ein gründliches Studium des Instrumentes selbst zu erreichen war. Da diese Untersuchung des Instrumentes in Bezug auf die Theorie desselben ein wichtiges und neues Moment bildet, so werde ich sie hier in wenigen Worten vorausschicken.

#### I. Beitrag zur Theorie des Diamagnetometers.

Da die Einrichtung des Instrumentes hier als bekannt vorausgesetzt wird <sup>1)</sup>, so bringe ich nur in Erinnerung, dafs dasselbe wesentlich aus zwei verticalen Magnetisirungsspiralen besteht, vor deren Mitte ein astatisches Magnetsystem angebracht ist, dessen beide Nadeln in derselben Horizontalebene schweben. Die beiden Drahtspiralen sind im entgegengesetzten Sinne gewickelt, so dafs sich (wenn ein elektrischer Strom durchgeleitet wird) ihre Wirkung auf das Magnetsystem gegenseitig aufheben würde, wenn eine vollkommene symmetrische Stellung praktisch zu erreichen wäre. Da dies aber nicht möglich ist, so wird die letzte rückständige Wirkung durch eine dritte Rolle, *Correctionsrolle*, die in passender Stellung und Entfernung angebracht wird, vollständig aufgehoben, und man hat dann ein System von Leitern, durch welches der stärkste Strom circuliren kann, ohne

1) Dasselbe ist von Tyndall vollständig beschrieben in »*Philosophical Transactions*« Vol. 146, part 1, p. 240 u. s. w.



dafs dadurch eine Ablenkung des äufserst empfindlichen Magnetsystems hervorgebracht wird.

Wird dagegen in jede Spirale ein magnetischer Körper (in Form von Cylindern) hineingebracht und die Stellung so regulirt, dafs das obere Ende des einen Cylinders und das untere Ende des anderen in gleicher Höhe mit der Magnetnadel sich befinden, so werden alle vier Pole des magnetischen Systems in einem und demselben Sinne gedreht. Es versteht sich von selbst, dafs, wenn man die beiden magnetischen Cylinder in die entgegengesetzte Stellung bringt, dann auch das Magnetsystem in entgegengesetztem Sinne gedreht wird.

Ich habe oben bemerkt, dafs bei der ersten Benutzung des Instrumentes ein, wie es schien, unerklärliches Phänomen auftrat. Diefs bestand darin, dafs die Schwingungsdauer des astatischen Magnetsystems, die ungefähr 32 Sekunden betrug, wenn kein Strom durch die Spiralen circulirte, bis 35, 38, 42, 45 und 51 Sekunden wuchs, wenn ein galvanischer Strom, dessen Stärke resp. gleich 17, 30, 40, 47 und 57 (nach absoluten magnetischen Einheiten) war, durch die Spiralen geleitet wurde. In diesem Fall hatte der Strom immer dieselbe in Fig. 7 Taf. IV angedeutete Richtung, wo  $NS$  und  $N'S'$  die beiden Magnetisirungsspiralen bezeichnen, und  $ns$  die Correctionsrolle ist, die in einer Entfernung von ungefähr 500 Millimetern nördlich von der Magnetnadel aufgestellt war. Diese Stromrichtung ist im Folgenden als die *positive* bezeichnet.

Es lag nahe zu untersuchen, ob die Schwingungsdauer, aufser der Intensität, auch von der Richtung abhängig wäre. Der Strom wurde deshalb commutirt und ebenso eine Reihe von Bestimmungen der Schwingungsdauer bei *negativer* Stromrichtung (Fig. 8 Taf. IV) ausgeführt. Es ergab sich dann das Resultat, dafs die Schwingungsdauer jetzt, statt wie früher zu wachsen, mit zunehmender Stromstärke sehr regelmäfsig abnahm.

Um zu prüfen, inwiefern die Correctionsrolle in Bezug auf diese Veränderlichkeit der Schwingungsdauer von Ein-

fluß sey, wurde dieselbe ausgeschaltet und darauf die Schwingungsdauer wieder bei verschiedenen Stromintensitäten und Stromrichtungen gemessen. Es ergab sich dadurch wesentlich dasselbe Resultat wie früher, doch mit dem Unterschiede, daß die Schwingungsdauer bei negativer Stromrichtung etwas kleiner, bei positiver Stromrichtung dagegen etwas größer war als mit eingeschalteter Correctionsrolle.

In Fig. 9 Taf. IV ist eine graphische Darstellung von der Abhängigkeit der Schwingungsdauer von der Stromstärke gegeben, (die Curve *MM* bezeichnet diese Dauer mit Correctionsrolle, die *OO* ohne dieselbe) und in der folgenden Tafel sind die vorgenommenen Messungen der Schwingungsdauer nebst dem logarithmischen Decrement zusammengestellt. Es muß bemerkt werden, daß die Stromintensitäten, die nach absolutem Maafs ausgedrückt sind, hier wie in den folgenden Versuchen mit Hülfe einer Tangentenbussole von großen Dimensionen ermittelt wurden, deren mit Spiegel versehene Nadel mit Fernrohr und Scale beobachtet wurde.

Man ersieht aus der folgenden Tafel, wie regelmäfsig die Schwingungsdauer mit der Stromintensität zunimmt (insbesondere bei eingeschalteter Correctionsrolle) und zugleich, daß das logarithmische Decrement vollkommen proportional mit der Schwingungsdauer wächst, was man schon *a priori* wissen konnte.

Strom- intensität.	Schwingungsdauer		Decrem. log.
	mit Correc- tionsrolle.	ohne Correc- tionsrolle.	
— 54,133	—	23",63	
— 53,800	26",70	—	0,2815774
— 46,278	—	23,66	
— 41,808	27,90	—	
— 34,612	—	25,00	
— 30,498	28,77	—	
— 19,071	—	27,89	
— 17,593	30,27	—	
0,000	32,37	32,37	0,3414597

Strom- intensität.	Schwingungsdauer		Decrem. log.
	mit Correc- tionsrolle.	ohne Correc- tionsrolle.	
+ 17,378	35,16	—	0,3765971
+ 18,062	—	37,25	
+ 29,982	38,25	—	0,4122627
+ 30,468	—	50,50	
+ 40,521	41,91	—	0,4469645
+ 40,691	—	54,00	
+ 47,012	44,85	—	0,4625535
+ 49,133	—	60,75	
+ 57,660	50,87	—	0,5148676

Die angeführten Resultate können in folgenden fünf Punkten kurz zusammengefasst werden:

1. Bei positiver Stromrichtung (Fig. 7 Taf. IV) nimmt die Schwingungsdauer mit der Stromstärke zu.

2. Bei negativer Stromrichtung (Fig. 8 Taf. IV) nimmt die Schwingungsdauer mit wachsender Stromintensität ab.

3. Diefs findet statt, sowohl wenn die Correctionsrolle eingeschaltet, als wenn dieselbe ausgeschaltet ist, doch mit dem Unterschied, dass im letzteren Fall die Differenzen der Schwingungsdauern noch gröfser sind als im ersten: oder mit anderen Worten:

4. Die Correctionsrolle *verringert* die Schwingungsdauer bei *positiver* Stromrichtung.

5. Die Correctionsrolle *vergröfsert* die Schwingungsdauer bei *negativer* Stromrichtung.

Zu diesen Thatsachen kommen noch die folgenden:

6. Sind die beiden Magnetstäbe, die das astatische System bilden, ungleich stark, und ist der Stab, dessen Nordende nach Norden gerichtet ist, der überwiegende, so verhält sich, wenn man einen Magnetpol dem astatischen Nadelpaar nähert, das nördliche Ende desselben wie im Nordpol, das südliche wie im Südpol, sowohl wenn man von Osten als wenn man von Westen den Magnetpol nähert.

7. Durch Abzählung der Windungen ergab sich, dass die oberen Theile der beiden Spiralen, eine gröfsere Anzahl von Windungen hatten als die unteren.

8. Die oberen Theile der beiden Spiralen überwiegen also die unteren.

9. Bei positiver Stromrichtung hat die nördliche Spirale ihren Nordpol nach oben, also die südliche Spirale ihren Südpol nach oben; ferner hat in diesem Falle die Correctionsrolle ihren Südpol nach Süden gerichtet (Fig. 7 Taf. IV). Bei negativer Stromrichtung ist natürlich Alles umgekehrt (Fig. 8 Taf. IV).

10. Bei einem positiven Strom  $= 40$  war die Schwingungsdauer  $= 41$  Sek. Durch Hebung der Nadel um 5 Millimeter über den normalen Stand wurde die Schwingungsdauer auf 35,5 Sekunden verringert; wurde dagegen die Nadel 3 Millimeter unter den Normalstand gesenkt, so wuchs die Schwingungsdauer bis 53 Sekunden. Als die Nadel noch 2<sup>mm</sup> tiefer gesenkt wurde, hatte sie keine stabile Gleichgewichtslage mehr, sondern stiefs entweder gegen die eine oder die andere Säule an.

Von diesen Thatsachen ausgehend, läßt sich die Sache folgenderweise erklären:

11. Die Veränderlichkeit der Schwingungsdauer setzt nothwendig Aenderungen der auf das Magnetsystem wirkenden Directionskräfte voraus. Diese sind: a) *Die Torsionskraft des Fadens*, b) *die erdmagnetische Directionskraft*, und c) *die elektromotorische Directionskraft* (theils von den beiden Spiralen, theils von der Correctionsrolle herrührend)<sup>1)</sup>. Von diesen verschiedenen Directionskräften ist es nur die letztere, die sich mit der Richtung und Stärke des Stromes ändern kann.

12. Nach 6. kann das astatistische Nadelpaar als ein schwacher Magnet, mit dem Nordpol nach Norden gerichtet, betrachtet werden. Der Erdmagnetismus übt also auf dasselbe

1) Oben ist gesagt worden, daß die von den Magnetisirungsspiralen resultirende Wirkung durch die Correctionsrolle compensirt werde. Diese Compensation gilt indess nur für die Ablenkung der Nadel, nicht für die auf dieselbe wirkende Directionskraft; denn es leuchtet ein, daß die von den Spiralen hervorgebrachte Ablenkung aufgehoben seyn kann, während sie noch eine grössere oder geringere Directionskraft ausüben.

eine gewisse Directionskraft aus. Nach 9. hat bei positiver Stromrichtung die nördliche Spirale ihren Nordpol nach oben, und dieser Nordpol überwiegt nach 7. den Südpol des unteren Endes; die resultirende Wirkung mufs also die eines Nordpols seyn, der folglich die erdmagnetische Directionskraft entgegen wirkt; die Directionskraft wird also verringert und die Schwingungsdauer mufs mit wachsender Stromstärke zunehmen (s. No. 1).

Diese Wirkung wird von der südlichen Spirale unterstützt, da diese in diesem Fall einen überwiegenden Südpol besitzt.

13. Bei positiver Stromrichtung hat ferner die Correctionsrolle ihren Südpol nach Süden; dieser wird also die Directionskraft vergrößern: d. i. die Schwingungsdauer mufs mit Correctionsrolle kleiner seyn als ohne dieselbe (s. No. 4).

14. Bei negativer Stromrichtung hat die nördliche Spirale oben ihren Südpol (Fig. 8 Taf. IV), der jetzt der überwiegende ist; die Directionskraft wird also durch denselben vergrößert: d. i. die Schwingungsdauer nimmt mit der Stromintensität ab (s. No. 2).

15. Bei negativer Stromrichtung hat ferner die Correctionsrolle ihren Nordpol nach Süden und verringert also die Directionskraft: bei negativer Stromrichtung ist die Schwingungsdauer mit Correctionsrolle gröfser als ohne dieselbe (s. No. 5).

16. Wird die Nadel über den gewöhnlichen Stand gehoben, so kommt, relativ zur Nadel, eine geringere Anzahl von Windungen auf den oberen Theil der Spiralen; die überwiegende Wirkung derselben wird also verringert, wenn die Nadel gehoben wird, und umgekehrt vergrößert, wenn man die Nadel senkt. Bei positiver Stromrichtung mufs also bei Hebung der Nadel die Schwingungsdauer abnehmen, und umgekehrt (s. No. 10).

Man sieht also, dafs die ganze Erscheinung wesentlich auf folgenden zwei Verhältnissen beruht, nämlich: *erstens*, dafs die beiden Magnetnadeln, die das astatische System bil-

den, ungleich stark sind, und zweitens, daß die oberen Theile der beiden Spiralen dichter gewickelt sind als die unteren.

Ist nun hiemit die Ursache der Veränderlichkeit der Schwingungsdauer gefunden, so ist dadurch auch gegeben, wie man dieselbe vermeiden könne, was indess nicht nothwendig ist, da man ja bei jeder Beobachtung die Schwingungsdauer bestimmen, und dann alle Beobachtungen auf eine und dieselbe Schwingungsdauer reduciren kann, (wie in den folgenden Versuchsreihen geschehen ist). Es ist hierbei auch zu bemerken, daß die Schwingungsdauer sich so regelmäsig mit der Stromintensität ändert, daß dieselbe mit vollkommener Sicherheit durch eine quadratische Gleichung von der Form

$$t = a + bi + ci^2$$

ausgedrückt werden kann, wo  $t$  die Schwingungsdauer bezeichnet,  $i$  die Stromintensität,  $a$ ,  $b$  und  $c$  Constanten. Durch die Methode der kleinsten Quadrate wurde gefunden (bei positiver Stromrichtung):

$$a = 32'',61,$$

$$b = 0,04959,$$

$$c = 0,004568,$$

$$t = 32'',61 + 0,04959 i + 0,004568 i^2.$$

Zum Beweis, wie nahe die nach dieser Formel berechneten Werthe mit den beobachteten übereinstimmen, wird die folgende Tafel dienen:

Strominten- sität.	Schwingungsdauer		Unter- schiede.
	berechnet.	beobachtet.	
17,378	34'',85	35'',16	+ 0'',31
29,982	38,20	38,25	+ 0,05
40,521	42,12	41,91	— 0,21
47,012	45,03	44,85	— 0,18
57,660	50,66	50,87	+ 0,21

Zum Schlufs will ich noch hinzufügen, daß die Veränderlichkeit der bei dem Diamagnetometer in Betracht kommenden Directionskräfte auch einen gewissen praktischen Vortheil darbietet. Hat man nämlich mit sehr schwachen

magnetischen Kräften zu thun, so läßt man den Strom in der als positiv bezeichneten Richtung circuliren, wodurch die Directionskraft verringert, also die Empfindlichkeit des Instrumentes vergrößert wird. Ist dagegen der zu untersuchende Körper stärker magnetisch, so wählt man die negative Stromrichtung, die die Empfindlichkeit verringert. Im Folgenden habe ich Gelegenheit gehabt diesen kleinen Kunstgriff mit Vortheil zu benutzen.

II. Bemerkung zu dem letzten diamagnetischen Versuche von J. Tyndall.

In den *Philosophical Transactions Vol. 146, part. 1, p. 237* liefert Hr. J. Tyndall eine längere Reihe von magnetischen und diamagnetischen Versuchen, die er angestellt hat mit einem Diamagnetometer, das ganz nach demselben Muster gebaut war, wie das von mir benutzte.

p. 244 findet man eine Versuchsreihe über Wismuth, wo der Verfasser successive einen Strom von 2, 3 und 4 Elementen in Anwendung bringt, während doch merkwürdiger Weise die beobachteten Wirkungen immer die nämlichen bleiben.

Ich glaube, dieß ist leicht zu erklären nach dem, was ich in §. 1 angeführt habe. Ohne Zweifel findet bei Hr. Tyndall's Apparat eine ähnliche Unsymmetrie statt wie bei dem oben beschriebenen. Zufällig hat Tyndall die oben als negativ bezeichnete Stromrichtung angewandt, wo die Directionskraft mit der Stromintensität zunimmt. Wenn nun ferner, diesem zufolge, die Empfindlichkeit des Nadelpaars in demselben Verhältniß abnimmt, wie der Wismuth-Diamagnetismus zunimmt, so leuchtet ein, daß die beobachteten Wirkungen immer die nämlichen seyn müssen.

III. Bestimmung der magnetisirenden Kraft des Diamagnetometers.

Ist die Intensität des Stromes, die durch eine Magnetisirungsspirale circulirt, nach absolutem Maafs <sup>1)</sup> gegeben, und

1) Das von Weber eingeführte magnetische Maafs für die Stromintensitäten ist, wie bekannt, die Intensität desjenigen Stromes, welcher,

sind zugleich die Dimensionen der Spirale und die Zahl der Windungen bekannt, so kann die im Innern der Spirale wirkende magnetisirende Kraft nach absolutem magnetischem Maafs ausgedrückt werden, was den Vorthail darbietet, dafs dieselbe mit anderen bekannten magnetischen Kräften verglichen werden kann.

Bei dem hier benutzten Apparat war die Länge der Spiralen = 499,2 Millimeter; sie bestanden aus 2 Schichten, jede mit 223 Windungen; der innere Radius war 12,96<sup>mm</sup>, der äufsere Radius = 17,6<sup>mm</sup>.

Bezeichnet man mit  $r$  den Radius einer Windung, mit  $x$  den Abstand des Centrums derselben von der Mitte der Spirale, mit  $r d\varphi$  die Länge eines Stromelementes und endlich mit  $i$  die Stromintensität, so ist, wie bekannt, die von diesem Stromelement in der Mitte der Spirale ausgeübte Kraft =

$$\frac{i r^2 d\varphi}{(r^2 + x^2)^{\frac{3}{2}}};$$

die von der ganzen Windung ausgeübte Kraft ist also gleich:

$$\frac{2\pi r^2 i}{(r^2 + x^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Bezeichnet man ferner mit  $n$  die Anzahl der Windungen und mit  $2a$  die Länge der Spirale, so ist die von der ganzen Spirale in der Mitte derselben ausgeübte Kraft =

$$X = 2\pi r^2 i \cdot \frac{n}{2a} \int_{-a}^{+a} \frac{dx}{(r^2 + x^2)^{\frac{3}{2}}} = \frac{2\pi n i}{\sqrt{a^2 + r^2}}$$

Da im vorliegenden Fall die Spiralen aus 2 Lagen bestehen, so erhält man, wenn man die angegebenen Dimensionen einführt:

$$X = 2\pi i \cdot 223 \cdot \frac{2}{4,64} \int_{12,96}^{17,6} \frac{dr}{\sqrt{a^2 + r^2}} = 11,205 \times i.$$

er eine Ebene = 1 umläuft, nach den elektro-magnetischen Gesetzen die nämlichen Wirkungen in die Ferne ausübt, wie im Magnetstab dessen magnetisches Moment = 1 ist.



#### IV. Bestimmung des Reductionsfactors des Diamagnetometers.

Um die mit dem Diamagnetometer gemessenen Kräfte mit anderen bekannten magnetischen Kräften vergleichen zu können, hat man den Factor zu bestimmen, mit dem die in Scalentheilen oder Graden ausgedrückten Angaben des Diamagnetometers multiplicirt werden müssen, um nach absolutem magnetischem Maafs ausgedrückt zu werden.

Zu diesem Zweck wurde in die eine Magnetisirungsspirale eine kleine Drahtrolle gebracht, und durch dieselbe ein äußerst schwacher Strom geleitet. Aus den bekannten Dimensionen der Rolle, der Zahl der Windungen derselben und der gemessenen Stromintensität wurde das magnetische Moment der Rolle berechnet, und dies, mit der auf das Diamagnetometer ausgeübten Wirkung verglichen, gab dann unmittelbar den gesuchten Factor.

Die zu diesem Zwecke benutzte Rolle war von sehr feinem Draht (dessen Durchmesser 0,15<sup>mm</sup>) in 2 Schichten gewickelt und hatte übrigens folgende Dimensionen:

Länge	=	141	Millimeter
äußerer Durchmesser	=	21,18	"
innerer Durchmesser	=	20,58	"
die innere Lage bestand aus		653	Windungen
" äußere "	"	690	"

Daraus folgt: *Die Summe der sämtlichen von den Windungen umschlossenen Kreisflächen*  
= 46006 Quadratmillimeter.

Diese Rolle wurde in die nördliche Spirale des Diamagnetometers gebracht und ein schwacher Strom gleichzeitig durch dieselbe und durch eine Tangentenbussole mit zahlreichen (5635) Windungen geleitet. Diese Tangentenbussole ist dieselbe, die in der Abhandlung von Kohlrausch und Weber, „Zurückführung der Stromintensitäts-Messungen auf mechanisches Maafs“, beschrieben ist. Nach S. 259 dieser Abhandlung ist

$$\frac{D}{m} = 262,1,$$

wo  $m$  das magnetische Moment der in der Mitte der Windungen schwebenden Magnetnadel bedeutet, und  $D$  das Drehungsmoment, welches ein Strom  $= 1$  auf die Nadel ausüben wird, wenn derselbe sämtliche Windungen durchläuft.

Circulirt nun ein Strom  $= i$  durch den Multiplicator, und erleidet die Nadel dadurch eine Ablenkung  $= \varphi$ , so ist die Intensität des Stromes gleich:

$$i = \frac{1,81}{262,1} \cdot \tan \varphi,$$

(da die horizontale Componente des Erdmagnetismus jetzt in Göttingen  $= 1,81$  ist).

Die mit dem Diamagnetometer ausgeführten Messungen sind beispielsweise, (da nämlich bei allen folgenden Versuchen die Messungen auf ganz dieselbe Weise angestellt worden sind), in folgender Tafel zusammengestellt:

Stellung der Drahtrolle.	Elongationen der Nadel.	Ruhestände der Nadel <sup>1)</sup> .	Mittel.	Ablenkung.
obere	547,7	525,2	525,26	24,26
	515,0	525,3		
	530,0	525,3		
	523,1	525,3		
untere	455,0	476,6	476,73	24,18
	486,5	476,7		
	472,2	476,9		
	479,0	476,9		
obere	547,0	525,0	525,10	23,77
	515,0	525,1		
	529,7	525,2		
	523,0	525,2		
untere	456,10	477,5	477,56	23,67
	487,20	477,5		
	473,05	477,69		
	479,80	477,69		

1) Die Ruhestände sind nach der Formel:

$$p = x' - \frac{\theta}{1+\theta} (x' - x)$$

berechnet, wo  $p$  den gesuchten Ruhestand bezeichnet,  $x'$  und  $x$  zwei

Stellung der Drahtrolle.	Elongationen der Nadel.	Ruhestände der Nadel	Mittel.	Ablenkung
obere	546,1	524,7	524,9	23,42
	515,0	525,0		
	529,5	525,0		
	522,9			
untere	456,6	478,1	478,06	23,30
	487,9	478,1		
	473,7	478,0		
	480,0			
obere	546,0	524,7	524,66	23,18
	515,0	524,6		
	529,0	524,7		
	522,7			
untere	457,1	478,3	478,3	
	487,9	478,4		
	474,0	478,2		
	480,1			

Also die mittlere Ablenkung  
= 23,68 Scalentheile.

Da die Schwingungsdauer der Nadel 32,"5 betrug, und da alle in dem Folgenden angeführten Beobachtungen auf eine Schwingungsdauer = 30" reducirt worden sind, so muß auch hier dieselbe Reduction vorgenommen werden. Man erhält dann die reducirte Ablenkung

$$= \frac{30^2}{32,5^2} \cdot 23,68 = 20,18 \text{ Scalentheile } ^1).$$

Unmittelbar vor und nach jeder Beobachtung des Diamagnetometers wurde der Stand der Tangentenbussole aufgezeichnet. Es ergab sich die mittlere Ablenkung der Nadel

nach einander folgende Elongationen, und endlich  $\log \frac{1}{\theta}$  das logarithmische Decrement, welches im vorliegenden Fall = 0,34146 war. (Gauß, Resultate aus den Beob. des magn. Vereins für 1837, S. 78).

- 1) Der horizontale Abstand zwischen Spiegel und Scale war bei diesen wie bei den folgenden Versuchen

$$= 4145,4 \text{ Millimeter.}$$

(1000 Scalentheile waren = 1004,3<sup>mm</sup>).

$$\varphi = 7^{\circ} 37' 54'',$$

also

$$i = \frac{1,81}{262,1} \cdot \tan 7^{\circ} 37' 54'' = 0,0009253,$$

und das magnetische Moment der kleinen Drahtrolle:

$$M = 460066 + 0,0009253 = 425,7.$$

Da nun dieses Moment einen Ausschlag = 20,18 Scalentheile hervorbrachte, so ergibt sich der gesuchte Reductionsfactor

$$f = \frac{425,7}{20,18} = 21,095.$$

Später wurde dieser Versuch wiederholt, und dabei

$$f = 21,263$$

gefunden; also ist im Mittel von beiden Messungen

$$f = 21,179.$$

#### V. Versuche mit Eisenvitriol.

Zwei cylindrische Glasröhren wurden mit einer concentrirten Lösung von Eisenvitriol gefüllt und auf die gewöhnliche Weise in die Spiralen des Diamagnetometers gebracht.

Die Länge der Flüssigkeitssäule betrug = 141<sup>mm</sup>

der mittlere Durchmesser derselben = 19,48<sup>mm</sup>

Die gesammte Masse der Lösung betrug:

102140 Milligrm.

worin

30089 Milligrm.

Eisenvitriol enthalten waren.

Mit diesen Röhren wurden nun bei verschiedenen Stromintensitäten Messungen vorgenommen, ganz auf dieselbe Weise wie die im vorigen §. angeführten. Die Resultate sind in folgender Tafel zusammengestellt:

No.	<i>i</i>	X	E	<i>t</i>	<i>E</i> <sub>red.</sub>
1	3,149	35,28	5,50	32",82	4,60
2	17,487	195,94	26,65	35 ,16	19,40
3	29,018	325,15	51,53	37 ,90	32,28
4	40,056	448,83	83,83	41 ,93	42,91
5	49,679	556,65	123,51	46 ,34	51,76
6	53,649	601,14	147,36	48 ,42	56,56

In erster Rubrik stehen die Stromintensitäten ( $i$  <sup>1)</sup>), in zweiter Rubrik die magnetischen Kräfte, die man nach §. 3 durch Multiplication der Stromintensitäten in den Factor 11,205 erhält; in der dritten Rubrik die beobachteten Ablenkungen. In der vierten und fünften Rubrik endlich findet man die Schwingungsdauer und die auf eine Schwingungsdauer = 30 Sekunden reducirten Ablenkungen.

Wenn man die reducirten Ablenkungen mit dem Factor  $f = 21,179$  (s. §. 4), multiplicirt, erhält man den Magnetismus  $M$  der Lösung nach absolutem Maafs. Dividirt man dann ferner  $M$  durch die Masse = 30089 des in der Lösung befindlichen Eisenvitriols, erhält man den zur Masseneinheit reducirten Magnetismus =  $m$  desselben.

Nach Ausführung dieser Rechnung ergeben sich folgende Werthe:

No.	X	m
1	35,28	0,0032378
2	195,84	0,013655
3	325,15	0,022721
4	448,83	0,023991
5	556,65	0,036433
6	601,14	0,039811

- 1) Die Stromstärke wurde gemessen mit Hülfe einer Tangentenbussole, deren Nadel wie ein Magnetometer mit Spiegel versehen war. Da der mittlere Radius des Ringes

302,75<sup>mm</sup>

betrug, so war die Stromintensität

$$i = \frac{1,81}{2\pi} \cdot 302,75 \tan \varphi = 87,093 \tan \varphi,$$

wenn  $\varphi$  die Ablenkungswinkel bezeichnet. Da öfter Ströme von beträchtlicher Stärke in Anwendung gebracht wurden, mußten dieselben, ehe sie in der Tangentenbussole anlangten, getheilt werden. Der Widerstand des Zweiges, von dem die Tangentenbussole einen Theil ausmachte, verhielt sich zum Widerstand des anderen Zweiges wie

$$9 : 1.$$

Ist dann  $i$  die Intensität des ungetheilten Stroms, so ist

$$i = 10 i',$$

wenn  $i'$  den durch die Tangentenbussole gemessenen Zweigstrom bedeutet.

Dividirt man jeden Werth für  $m$  mit dem entsprechenden Werth für  $X$ , so ergibt sich:

aus No. 1	0,0000918
„ 2	0,0000696
„ 3	0,0000698
„ 4	0,0000534
„ 5	0,0000654
„ 6	0,0000662
im Mittel	0,0000693.

Man sieht hieraus, daß der Magnetismus so nahe proportional mit der magnetisirenden Kraft zugenommen hat, daß die kleinen Abweichungen von vollkommener Proportionalität, die stattfinden, auf Rechnung der Beobachtungsfehler und anderer unvermeidlicher Fehler geschrieben werden müssen.

Dieses Resultat: die Proportionalität des Magnetismus mit der magnetisirenden Kraft, ist nun ein anderes als das, was man nach Analogie mit dem Eisenmagnetismus erwarten sollte; doch steht es auf der anderen Seite keineswegs in Widerspruch damit, da man ja weiß, daß auch bei Eisen bis zu einer gewissen Gränze der Magnetismus als proportional mit der Scheidekraft angesehen werden kann.

Das Mittel aus den in der letzten Tafel enthaltenen Zahlen bezeichnet den Magnetismus, der in einem Milligrm. Eisenvitriol durch eine magnetisirende Scheidekraft = 1 hervorgerufen wird, was man den *specifischen Magnetismus* desselben nennen kann.

#### VI. Versuche mit Eisenchlorid-Lösung.

Prof. Müller führt in der oben citirten Abhandlung an, es sey mit dünnen Eisenstäben leichter als mit dicken nachzuweisen, daß der Magnetismus sich einem Gränzwerthe nähert. Da man erwarten darf, daß dasselbe auch bei anderen magnetischen Körpern der Fall sey, so wurde bei diesem Versuche ein viel dünneres Glasrohr gebraucht als in dem vorhergehenden, nämlich von dem mittleren Durchmesser = 8,66 Millimeter.

In zwei solche Röhren wurde eine concentrirte Lösung von reinem Eisenchlorid gefüllt. Die gesammte Masse der Flüssigkeit betrug

24832 Milligrm.

Hr. Prof. Wicke hatte die Güte die Lösung analysiren zu lassen, wodurch gefunden wurde, dafs dieselbe

45,3322 Proc.

Eisenchlorid enthielt. Daraus folgt: Die Masse des in beiden Röhren enthaltenen Eisenchlorid

= 11257 Milligrm.

Das specifische Gewicht der Lösung bei  $+ 16^{\circ}$  C. gegen Wasser bei  $+ 4^{\circ}$  C., wurde = 1,495 gefunden, und endlich war die Länge der beiden Flüssigkeitscylinder = 141<sup>mm</sup>.

Die Resultate der Messungen sind in der folgenden Tafel enthalten:

No.	<i>i</i>	<i>X</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E<sub>rech.</sub></i>
1	18,091	202,71	13,08	35,"16	9,52
2	30,498	341,73	25,72	38, 25	15,82
3	41,634	466,51	—	—	20,58
4	48,494	543,38	55,56	45, 75	23,89
5	60,532	678,26	91,18	52, 35	29,94

Hieraus ergibt sich ferner die folgende Tafel, worin *m* dieselbe Bedeutung hat wie vorher:

No.	<i>X</i>	<i>m</i>
1	202,71	0,017911
2	341,73	0,029764
3	466,51	0,038719
4	543,38	0,044947
5	678,26	0,056329

und endlich findet man hieraus die folgenden Werthe für das Verhältniß  $\frac{m}{X} = \mu$

No.	$\mu$
1	0,0000883
2	871
3	830
4	827
5	830

also im Mittel:

$$\mu = 0,0000848.$$

Auch hier sieht man, daß die verschiedenen Werthe für  $\mu$  so nahe übereinkommen, daß man behaupten muß, der Magnetismus habe proportional mit der Scheidungskraft zugenommen.

## VII.

Um nun so weit zu gehen als es mit den disponiblen Mitteln möglich war, wurde eine zweite Versuchsreihe mit derselben Eisenchlorid-Lösung vorgenommen, nur mit dem Unterschied, daß jetzt noch dünnere und zugleich längere Glasröhren in Anwendung gebracht wurden. Die Flüssigkeitssäulen hatten eine

$$\text{Länge} = 202^{\text{mm}}$$

$$\text{Durchmesser} = 5,03^{\text{mm}};$$

die Masse derselben war 11988 Milligrm.,  
mit Eisenchlorid 5434 "

Die Resultate waren die folgenden:

No.	i	X	E	t	E <sub>(red.)</sub>
1	13,808	154,72	4,11	34,75	3,06
2	23,757	266,20	7,11	37,30	4,60
3	41,326	463,06	6,92	27,54	8,21
4	48,184	539,90	7,84	27,37	9,42
5	52,590	589,27	8,33	27,25	10,09

Daraus ergibt sich:

No.	X	m
1	154,72	0,011926
2	266,20	0,017929
3	463,06	0,031999
4	539,90	0,036715
5	589,27	0,039326

und ferner:

No.	$\mu$
1	0,0000778
2	674
3	691
4	680
5	667



also im Mittel:

$$\mu = 0,0000698.$$

Der Grund, warum  $\mu$  hier kleiner gefunden ist als im vorigen §., liegt ohne Zweifel darin, daß hier, wegen der größeren Länge der untersuchten Cylinder, die im §. 3 gemachte Voraussetzung, daß nämlich die magnetisirende Kraft der Spirale für den ganzen von den untersuchten Körpern eingenommenen Raum als constant betrachtet werden könne, nicht mehr gilt.

Uebrigens giebt, in Bezug auf den Hauptgegenstand dieser Untersuchungen, auch diese Reihe dasselbe Resultat wie die früheren.

Ich muß also behaupten, daß, so weit die Versuche mit den jetzigen Mitteln sich treiben lassen, *der Magnetismus der beiden untersuchten Flüssigkeiten völlig proportional mit den magnetisirenden Kräften zunimmt*. Vorausgesetzt, daß für dieselben ein Gränzwertb wirklich existire, ist jedoch durch die angeführten Versuche bewiesen, daß dieser Gränzwertb hier viel schwieriger zu erreichen ist als bei dem Eisen.

#### VIII. Versuche mit Cyan-Eisen-Kallium.

Die beiden sogenannten Blutlaugensalze, das gelbe und das rothe, haben immer viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen, seitdem Faraday entdeckt hat, daß Krystalle derselben zwischen Magnetpolen sich wie diamagnetische Körper verhalten. Diese Krystalle sind häufig von den Physikern angeführt worden als interessante Beispiele, daß die magnetischen Eigenschaften des Eisens durch gewisse chemische Verbindungen vollständig versteckt werden können. In Pogg. Ann. Bd. 73, S. 573 werden sie beide von Professor Plücker als diamagnetisch bezeichnet. Durch eine spätere Untersuchung fand indessen Plücker <sup>1)</sup>, daß das rothe Blutlaugensalz stark magnetisch sey, und daß die scheinbaren diamagnetischen Eigenschaften der Krystalle dieses Salzes in einer magnetischen Axenwirkung ihren

1) Pogg. Ann. Bd. 74, S. 359.

Grund haben. *Das gelbe Blutlaugensalz* erklärte er dagegen als unzweifelhaft diamagnetisch, doch mit dem Zusatz, *dafs eine concentrirte Lösung desselben in Wasser schwächer diamagnetisch sey als reines Wasser.*

Dafs das rothe Blutlaugensalz magnetisch ist, kann keinem Zweifel unterworfen seyn, ein Resultat, das kürzlich von Tyndall bestätigt worden ist <sup>1)</sup> Dagegen scheint ein Zweifel über den Diamagnetismus des gelben Blutlaugensalzes gerechtfertigt zu seyn, wenn man hört, dafs eine concentrirte Lösung desselben schwächer diamagnetisch seyn soll als das reine Wasser.

Zwei Glasröhren von denselben Dimensionen wie die im vorigen Versuche angewandten, wurden mit einer concentrirten Lösung des gelben Blutlaugensalzes gefüllt und auf gewöhnliche Weise untersucht. Es ergab sich dann, dafs die Lösung äufserst schwach diamagnetisch war. Um nun zu prüfen, ob diese Wirkung von dem Wasser oder von dem in demselben enthaltenen Salz herrühre, wurden dieselben Röhren mit fein gepulvertem Salz gefüllt und darauf wieder untersucht. Jetzt wurde nirgend eine Wirkung beobachtet, während es doch einleuchtend ist, dafs, wenn die Substanz wirklich diamagnetisch wäre, diefs jetzt viel deutlicher hätte hervortreten müssen, da die Masse so viel gröfser war.

Ich mufs also aussprechen: *das gelbe Blutlaugensalz ist nicht diamagnetisch.*

#### IX. Versuche mit Nickel.

Da meines Wissens früher keine genaueren Untersuchungen über den Magnetismus des Nickels vorgenommen sind, so werden die folgenden Resultate vielleicht nicht ohne Interesse seyn.

Hr. Prof. Wöhler hatte die Güte ein Stück Nickelblech <sup>2)</sup> zu meiner Verfügung zu stellen. Von demselben

1) *Philosophical Transactions. Vol. 146, part. 1, p. 254.*

2) Dieses Blech war ziemlich unrein; es enthielt nämlich Kupfer, Kobalt, Eisen und Arsen.

wurde ein schmales Streifen abgeschnitten und so lange mit verdünnter Salpetersäure geätzt, bis die Wirkung schwach genug geworden war.

Das Stäbchen hatte eine Länge

$$= 111,5^{\text{mm}}$$

und wog

$$45,2 \text{ Milligrm.}$$

Das spec. Gewicht wurde  $= 8,359$  gefunden; also war der mittlere Durchmesser

$$= 0,2485^{\text{mm}}.$$

Ungeachtet der geringen Masse des kleinen Stäbchens war doch die Wirkung auf das Diamagnetometer sehr stark; um dieselbe zu schwächen, wurden zwei Magnetstäbe in der Nähe des Instrumentes in solcher Lage angebracht, daß dadurch die Schwingungsdauer des astatischen Nadelpaares auf 14,72 Sekunden herabgebracht wurde.

Nachdem das Stäbchen gut ausgeglüht war, um alle magnetische Polarität zu entfernen, wurde dasselbe in ein kleines Glasrohr eingeschlossen und in die nördliche Spirale des Diamagnetometers eingehängt.

Die Resultate der angestellten Versuche sind in der folgenden Tafel zusammengestellt:

No.	i	X	E	t	$E_{(\text{red.})}$
1	ohne Strom	4,278 <sup>1)</sup>	23,17	14",72	96,24
2	3,014	38,05	41,66	14,44	179,81
3	ohne Strom	—	30,92	14,72	128,43
4	17,102	195,91	72,26	14,11	326,65
5	ohne Strom	—	40,95	14,72	170,09
6	28,705	325,92	77,70	14,03	355,26
7	ohne Strom	—	42,00	14,72	174,45
8	37,18	420,88	79,85	13,87	373,56
9	ohne Strom	—	42,41	14,72	176,15
10	50,811	573,62	80,76	13,77	383,33
11	ohne Strom	—	42,68	14,72	177,28

1) Obwohl in den ersten Versuchsnummern kein Strom durch die Spiralen ging, wurde doch der Stab vom Erdmagnetismus ziemlich stark magnetisirt. Die magnetisirende Kraft war also in diesem Fall gleich der verticalen Componente des Erdmagnetismus  $= 4,278$ .

Um diese Resultate mit den vorhergehenden vergleichbar zu machen, müssen die gefundenen Werthe für  $E_{\text{(red)}}$  noch auf denselben Abstand zwischen Spiegel und Scale reducirt werden. Bei vorliegendem Versuch war nämlich dieser Abstand = 1652<sup>mm</sup>, bei den früheren dagegen = 4145<sup>mm</sup> und da ferner 1000 Scalentheile der hier benutzten Scale (No. 2) 985,9 Scalentheilen der früher benutzten Scale (No. 1) gleich waren, so wurden alle Messungen mit der Scale (No. 2) auf die Scale (No. 1) reducirt durch Multiplication mit:

$$\frac{4145,4}{1652,4} \cdot \frac{985,9}{1000} = 2,4733.$$

Wenn man dann ferner mit dem Factor  $f = 21,179$  (§. 4) multiplicirt, und endlich mit der Masse des Nickelstäbchens = 45,2 dividirt, so erhält man den zur Masseneinheit reducirten Magnetismus =  $m$  des Nickels nach absolutem Maafs.

Nach Ausführung dieser Rechnung hat man folgende zwei Tafeln:

Taf. 1.

No.	X	m
1	4,278	111,52
2	38,05	208,38
4	195,91	378,56
6	325,92	411,71
8	420,88	432,93
10	573,62	444,25

Taf. 2.

No.	X	m
3	38,05	148,84
5	195,91	197,12
7	325,92	202,17
9	420,88	202,14
11	573,62	205,45

Aus der Tafel 1 sieht man schon beim ersten Anblick, daß der Magnetismus  $m$  keineswegs proportional mit der Scheidekraft  $X$  wächst, sondern daß er sich sehr bald einem Gränzwert h nähert, im Wesentlichen also demselben Gesetze wie der Eisenmagnetismus folgt.

In Taf. 2 sind die Nummern der Versuche zusammengestellt, die ohne Strom vorgenommen wurden, zwischen je zwei Nummern mit Strom, um zugleich eine Idee von dem bleibenden Magnetismus des Nickels zu gewinnen. Wenn man von den in der dritten Rubrik angeführten Werthen von  $m$  den unter (No. 1) stehenden Werth  $= 111,53$  subtrahirt, so erhält man die Menge von bleibendem Magnetismus  $= n$ , die ein Milligramm Nickel durch die in der zweiten Rubrik stehenden Scheidekräfte annimmt. Man sieht aus der Tafel 3, dafs auch der bleibende Magnetismus sich sehr bald einem Gränzwert h nähert.

Taf. 3.

No.	X	n
3	38,05	37,31
5	195,91	85,59
7	325,92	90,64
9	420,88	92,61
11	573,62	93,92

In Fig. 10 Taf. IV ist die Abhängigkeit des Magnetismus Nickels von den auf dasselbe wirkenden magnetisirenden Kräften graphisch dargestellt. Die untere Curve bezieht sich auf den bleibenden Magnetismus.

X. Vergleichung des Magnetismus der in den vorigen §§. untersuchten Körper mit dem Eisenmagnetismus.

## I.

In §. 9 ist gefunden, dafs 1 Milligramm Nickel durch eine Scheidekraft  $= 4,278$  einen Magnetismus  $= 111,53$  annimmt. Da man bei so schwachen Kräften ohne merkliche Fehler annehmen kann, dafs der Magnetismus proportional mit den magnetisirenden Kräften wachse, so ist der zur Massen- und Krafteinheit reducirte Magnetismus des Nickels

$$\mu = 26,0706.$$

In der oben citirten Abhandlung <sup>1)</sup> S. 573 giebt Hr. Prof. Weber folgenden Ausdruck für den Magnetismus ( $m$ ) eines Milligramms Eisen:

1) Elektrodynamische Maafsbestimmungen, insbesondere Diamagnetismus.

Poggendorff's Annal. Bd. CIV.

$$m = \frac{y}{1 + 4\pi S \rho \frac{y}{X}},$$

wo

$$y = \frac{2}{3} n v \frac{X}{D} \dots (\text{wenn } X < D)$$

$$y = n v (1 - \frac{1}{3} \frac{D^2}{X^2}) \dots (X > D),$$

wenn  $X$  die Scheidekraft bezeichnet,  $\rho$  die Dichtigkeit des Eisens = 7,78,  $S$  ein von der Form des Eisens abhängiger Factor, und endlich  $n v$  und  $D$  zwei für das Eisen eigenthümliche Constanten, resp. gleich 2324,68 und 276,39.

Für einen cylindrischen Stab von denselben Dimensionen wie der hier angewandte kleine Nickelstab findet man (wenn man für die cylindrische Form eine möglichst nahe kommende ellipsoïdische substituirt)

$$S = 0,000041153 = \frac{1}{24299}.$$

- 1) Den Factor  $S$  findet man nach Neumann für ein Rotationsellipsoid nach folgender Formel: (s. die oben citirte Abhandlung S. 554, und Neumann, »Bestimmung des magnetischen Zustandes eines Rotationsellipsoides, welches durch vertheilende Kräfte erregt ist«; in Crelle's Journal für die reine und angewandte Mathematik Bd. 37, S. 21).

$$S = \sigma (\sigma^2 - 1) \left[ \frac{1}{2} \log \text{nat} \frac{\sigma + 1}{\sigma - 1} - \frac{1}{\sigma} \right]$$

$$\text{wo } \sigma = \sqrt{1 - \frac{r^2}{\lambda^2}} \text{ ist,}$$

wenn  $r$  und  $\sqrt{r^2 - \lambda^2}$  die Axen des Ellipsoides bezeichnen. In obenstehender Berechnung ist nun für einen Cylinder ein Rotationsellipsoid substituirt, das jenem so nahe wie möglich kommt, d. i. ein Rotationsellipsoid von demselben Volum wie der Cylinder, und dessen große Axe gleich der Länge des Stabes ist.

Da nun das Volum eines Ellipsoides

$$v = \frac{4}{3} \pi b^2 a,$$

wenn  $a$  und  $b$  die beiden Halbaxen bezeichnen, so findet man die entsprechende kleine Halbaxe

$$b = \sqrt{\frac{v}{\frac{4}{3} \pi a}},$$

wenn man für  $v$  das Volum des untersuchten Stabes, und für  $a$  die halbe Länge desselben einsetzt.

Setzt man ferner  $X = 1$ , so erhält man den Magnetismus des Eisens (unter denselben Verhältnissen wie beim Nickelstab)

$$\mu = 5,48355.$$

Man sieht hieraus das unerwartete Resultat, *dafs das Nickel bei sehr schwachen magnetisirenden Kräften einen beinahe 5 Mal stärkeren Magnetismus annimmt, wie das durch dieselben Kräfte magnetisirte Eisen.*

Dieses Verhältnifs ändert sich indessen sehr bald bei zunehmenden magnetisirenden Kräften, indem dann bekanntlich das Eisen viel stärker magnetisch wird. Nach obenstehender Tafel (1) ist bei einer Scheidekraft  $= 574$  der Magnetismus des Nickels  $= m = 444,25$ , während man unter gleichem Verhältnisse für Eisen  $m = 2100$  findet.

## 2.

Oben ist ferner gefunden:

für Eisenvitriol  $\mu = 0,0000693$ ,

für Eisenchlorid  $\mu = 0,0000848$ .

Unter der Voraussetzung dafs der Magnetismus dieser Substanzen unabhängig von der Form sey, können diese Gröfsen unmittelbar mit dem Gränzwertb des Eisenmagnetismus

$$= 5,6074 \text{ (Prof. Weber)}$$

verglichen werden.

Es ergibt sich dann: der Magnetismus des Eisenvitriols verhält sich zum Magnetismus des Eisens wie

$$1 : 80915,$$

und der Magnetismus des Eisenchlorids zu dem des Eisens wie

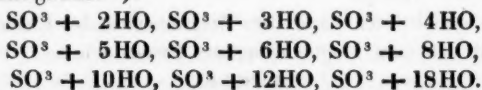
$$1 : 66125.$$

Göttingen den 15. März 1858.

V. *Ueber die Spannung des Dampfes von Mischungen aus Wasser und Schwefelsäure;*  
*von G. Kirchhoff.*

In meiner Abhandlung »über einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben« habe ich eine Relation hergeleitet zwischen der Spannung des Dampfes einer wässrigen Salzlösung und der Wärmemenge, die bei der Bildung der Lösung frei wird oder verschwindet <sup>1)</sup>. Es ist von selbst klar, daß die dort durchgeführten Betrachtungen ebenso, wie für eine Salzlösung, für jede Flüssigkeit gelten, deren Dampf reiner Wasserdampf ist. Ueber die Spannung des Wasserdampfes, der sich über Mischungen von Wasser und Schwefelsäure bildet, hat Regnault Versuche angestellt und die Wärmemengen, welche bei der Mischung von Wasser und Schwefelsäure frei werden, sind von vielen Experimentatoren gemessen. Es läßt sich daher hier die Theorie mit der Erfahrung vergleichen. Ich habe diese Vergleichung angestellt und will die Resultate derselben im Folgenden mittheilen.

Regnault hat für 9 Mischungen von Schwefelsäure und Wasser die Dampfspannungen gemessen, nämlich für die Flüssigkeiten <sup>2)</sup>:



Die Werthe der bei verschiedenen Temperaturen für eine jede Mischung beobachteten Spannung hat er graphisch dargestellt, von der so gewonnenen Curve drei gleich weit abstehende Ordinaten gemessen und aus diesen eine, drei Constanten enthaltende, Interpolationsformel berechnet. Die Werthe der Spannung, auf die die Interpolationsformeln gegründet sind, und die für genauer als die einzelnen Beob-

1) Pogg. Ann. Bd. 103, S. 202.

2) Ann. et chim. et de phys. 3<sup>me</sup> sér. t. 15, p. 173.



achtungen gehalten werden müssen, sind in der folgenden Zusammenstellung angegeben, in der  $\mu$  die Spannung des Dampfes über der Mischung  $\text{SO}^3 + (1+x)\text{HO}$  bei der Temperatur  $t$  bedeutet; die Temperatur ist nach den Graden der hunderttheiligen Scale gerechnet, als Einheit des Druckes ist der Druck einer Quecksilbersäule von 1<sup>mm</sup> Höhe angenommen.

$x=1$		$x=2$		$x=3$	
$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$
8	0,110	7	0,43	11	1,28
30	0,225	26	1,19	29	3,83
52	0,600	45	3,53	47	10,81

$x=4$		$x=5$		$x=7$	
$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$
7	1,51	11	3,24	4	2,95
24	4,82	23	6,98	19	7,98
41	13,67	35	14,40	34	19,85

$x=9$		$x=11$		$x=17$	
$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$
5	4,12	10	6,42	7	6,30
20	10,83	21	13,09	18	12,82
35	56,15	32	24,80	29	24,65

In Betreff der bei der Mischung von Wasser und Schwefelsäure stattfindenden Wärmeentwicklung werde ich eine Formel benutzen, die Thomsen aufgestellt hat, und die mit seinen eigenen Versuchen, so wie mit denen von Favre und Silbermann und von Abria sehr nahe übereinstimmt. Bezeichnet  $Q$  die Wärmemenge, die bei der Mischung von  $x$  Äquivalenten Wasser mit einem Äquivalent  $\text{SO}^3 + \text{HO}$  frei wird, so ist nach Thomsen <sup>1)</sup>:

$$Q = \frac{x}{x+1,7446} 177,1,$$

wenn Einheit der Wärmemenge die Wärmemenge ist, die es erfordert um 1° C. eine Wassermasse zu erwärmen, de-

1) Pogg. Ann. Bd. 90, S. 278.

ren Gewicht gleich dem Gewichte eines Aequivalentes  $\text{SO}^3 + \text{HO}$  ist.

Diese Formel ist nur für ganze Werthe von  $x$  experimentell bestätigt; um bei dem vorgesetzten Zwecke nützen zu können, muß sie auch für gebrochene Werthe von  $x$  als gültig betrachtet werden. Sie kann ferner nur für eine Temperatur streng richtig seyn; es liegen nicht die nöthigen experimentellen Data vor, um die Aenderungen berücksichtigen zu können, die die Wärmemenge  $Q$  erfährt, wenn die Temperatur sich ändert; aber aus einigen Messungen von Person läßt sich schließen, daß diese Aenderungen nur klein sind. Ist nämlich  $Q$  die Wärmemenge, die frei wird, wenn die Massen  $m$  und  $m_1$  zweier Flüssigkeiten bei der Temperatur  $t$  gemischt werden, und die Mischung auf dieselbe Temperatur abgekühlt wird, sind ferner  $c$  und  $c_1$  die specifischen Wärmen der beiden Flüssigkeiten,  $C$  die der Mischung, so ist nach dem ersten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = mc + m_1 c_1 - (m + m_1) C.$$

Ist die erste Flüssigkeit Wasser, die zweite  $\text{SO}^3 + \text{HO}$ , und ist weiter  $m_1 = 1$ ,  $m = \frac{9}{49} x$ , so hat jetzt  $Q$  dieselbe Bedeutung, in der es früher gebraucht ist. Nach Versuchen von Person <sup>1)</sup> ist dann:

$$c_1 = 0,3295$$

und für  $m = 0,3158$   $C = 0,4534$

für  $m = 0,9608$   $C = 0,5851$ .

Setzt man noch  $c = 1$ , so ergibt sich hieraus für diese beiden Werthe von  $m$ :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = 0,0486$$

und

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = 0,142,$$

1) *Ann. de chim. et de ph.* 3<sup>re</sup> ser. t. 33, p. 446. Durch einen Druckfehler ist hier die spec. Wärme von  $\text{SO}^3 + \text{HO}$  0,3095 statt 0,3295 angegeben.

während aus der Formel von Thomsen für dieselben Werthe von  $m$  folgt:

$$Q = 87,88$$

und

$$Q = 132,8.$$

Es sind hiernach die Aenderungen, welche  $Q$  erleidet, wenn die Temperatur sich ändert, verhältnissmässig so klein, dass bei ihrer Vernachlässigung bedeutende Fehler nicht zu fürchten sind.

Lässt man den schon gebrauchten Zeichen ihre Bedeutung und nennt man ferner

$\pi$ , die Spannung des Dampfes von reinem Wasser bei der Temperatur  $t$ ,

$k$  das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit,

$a$  die Temperatur des absoluten Nullpunktes,

$\frac{R(a+t)}{p}$  das Volumen der Masseneinheit Wasserdampf bei einer Temperatur  $t$  und einem Drucke  $p$ , die so gewählt sind, dass bei ihnen der Dampf sich schon wie ein vollkommenes Gas verhält;

so ist nach einer am angeführten Orte von mir abgeleiteten Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \lg \frac{\mu}{\pi} = \frac{k}{R} \frac{1}{(a+t)^2} \frac{\partial Q}{\partial m}.$$

Nun ist

$$\frac{\partial Q}{\partial m} = \frac{49}{9} \frac{\partial Q}{\partial x}$$

und nach der Gleichung von Thomsen

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{1,7446 \cdot 177,1}{(x+1,7446)^2},$$

woraus folgende Zahlenwerthe von  $\frac{\partial Q}{\partial x}$  sich ergeben:

$x$	$\frac{\partial Q}{\partial x}$	$x$	$\frac{\partial Q}{\partial x}$	$x$	$\frac{\partial Q}{\partial x}$
1	41,00	4	9,36	9	2,68
2	22,02	5	6,79	11	1,90
3	13,72	7	4,04	17	0,88

Ferner hat man:

$$\frac{k}{R} = \frac{0,622}{0,0691} = 9,001, \\ a = 273.$$

Daraus folgt:

$$\frac{\partial}{\partial t} \lg \frac{\mu}{\pi_1} = 49,01 \frac{1}{(273+t)^2} \frac{\partial Q}{\partial x},$$

oder, wenn man statt des natürlichen Logarithmus  $\lg$  den Briggs'schen  $\text{Lg}$  einführt:

$$\frac{\partial}{\partial t} \text{Lg} \frac{\mu}{\pi_1} = 21,28 \frac{1}{(273+t)^2} \frac{\partial Q}{\partial x},$$

oder endlich, wenn man integrirt:

$$\text{Lg} \frac{\mu}{\pi_1} = C - \frac{21,28}{(273+t)} \frac{\partial Q}{\partial x} \dots (1),$$

wo  $C$  eine von  $t$  unabhängige Gröfse bezeichnet.

Kennt man  $C$ , so kann man hiernach mit Benutzung der bekannten Werthe von  $\pi_1$ , die Spannung  $\mu$  für alle Temperaturen berechnen. Ich habe nun nach der Gleichung 1) für eine jede der von Regnault untersuchten Schwefelsäuren  $C$  berechnet aus der grössten der (Seite 613) angegebenen Spannungen und dann nach derselben Gleichung  $\mu$  für diejenigen Temperaturen ermittelt, bei welchen Regnault beobachtet hat. Ich lasse weiter unten die Differenzen, die sich so gezeigt haben, folgen.

Die Ableitung der Gleichung 1) beruht auf der Voraussetzung, dafs der Wasserdampf nicht allein über der Salzlösung, sondern auch über reinem Wasser sich wie ein vollkommenes Gas verhält. Ich habe an dem angeführten Orte eine zweite Gleichung aufgestellt, deren Richtigkeit nur erfordert, dafs der mit der Salzlösung in Berührung befindliche Wasserdampf die Eigenschaften eines vollkommenen Gases hat. Sieht man von der Verschiedenheit der specifischen Wärme des tropfbaren Wassers bei verschiedenen Temperaturen ab und setzt diese specifische Wärme  $= 1$ , so ist diese Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \lg \frac{\mu}{a+t} = \frac{k}{R} \frac{1}{(a+t)^2} \left( \frac{\partial Q}{\partial m} - \frac{K}{k} - (1-\gamma)t \right),$$

wo  $\gamma$  die specifische Wärme des Wasserdampfs bei constantem Volumen und sehr großer Verdünnung ist,  $K$  die Wirkungsgröße für den Uebergang der Masseneinheit Wasser von  $0^\circ$  in Dampf von derselben Temperatur und sehr großer Verdünnung bezeichnet. Nimmt man an, daß  $\frac{\partial Q}{\partial m}$  von der Temperatur unabhängig ist, so läßt sich die Gleichung leicht integrieren; das Integral ist:

$$\lg \mu = -\frac{k}{R} \left( \frac{\partial Q}{\partial m} - \frac{K}{k} + a(1-\gamma) \right) \frac{1}{a+t} - \frac{k}{R} \left( 1-\gamma - \frac{R}{k} \right) \lg(a+t) + \text{Const.}$$

oder

$$\text{Lg } \mu = C - A \text{ Lg}(a+t) - \frac{B}{a+t} \dots (2),$$

wo das Zeichen  $\text{Lg}$ , wie oben, den Briggs'schen Logarithmus bedeutet,  $C$  eine von  $t$  unabhängige Größe und

$$A = \frac{k}{R} \left( 1 - \left( \gamma + \frac{R}{k} \right) \right)$$

$$B = \frac{k}{R} \left( \frac{\partial Q}{\partial m} - \frac{K}{k} + a(1-\gamma) \right) 0,43429$$

ist.

Die Summe  $\gamma + \frac{R}{k}$  ist die specifische Wärme des hinreichend verdünnten Wasserdampfs bei constantem Druck; nimmt man diese den Regnault'schen Versuchen gemäß  $= 0,475$  an, und setzt für  $\frac{k}{R}$  den oben angegebenen Zahlenwerth, so wird die Gleichung für  $A$ :

$$A = 4,726.$$

Die Gleichung für  $B$  läßt sich schreiben, wenn man in ihr für  $m$  die schon oben gebrauchte Größe  $x$  einführt und  $a = 273$  setzt:

$$B = D + 21,28 \frac{\partial Q}{\partial x},$$

wo

$$D = -3,909 \frac{K}{k} + 678,9.$$

Aus der Gleichung (2) kann man mit Hinzuziehung dieser Werthe von  $A$  und  $B$  ebenso wie aus der Gleichung (1)

für jede der von Regnault untersuchten Schwefelsäuren die Dampfspannung für alle Temperaturen berechnen, wenn sie für *eine* als bekannt angenommen wird, falls man den Werth von  $D$  (oder den von  $\frac{K}{k}$ ) kennt. Nimmt man für eine Schwefelsäure die Spannung bei zwei Temperaturen als bekannt an, so kann man aus derselben Gleichung  $D$  ermitteln. Ich habe auf solche Weise  $D$  berechnet aus den beiden grössten der (Seite 613) für jede der 9 Schwefelsäuren angegebenen Dampfspannungen, und aus den 9 so erhaltenen Werthen das Mittel genommen, nachdem ich ihnen die Gewichte zugetheilt habe, die ihnen zukommen, wenn man gleich grofse Fehler in den Werthen von  $\mu$  bei den verschiedenen Säuren als gleich wahrscheinlich voraussetzt. Es ergab sich so

$$D = 2859.$$

Mit Hülfe dieses Werthes von  $D$  habe ich auch nach der Gleichung (2) aus der grössten der Seite 613 angegebenen Spannungen für jede der 9 Schwefelsäuren die Spannungen für alle Temperaturen, bei denen Regnault beobachtet hat, berechnet.

In der folgenden Tafel sind diese Temperaturen in der ersten Columne aufgeführt, in der zweiten die beobachteten Spannungen, in der dritten die nach Gleichung (1), in der fünften die nach Gleichung (2) berechneten Werthe derselben, in der vierten und sechsten die Differenzen der beobachteten und berechneten Werthe.



Temp.	beob.	nach Gl. 1.	Diff.	nach Gl. 2.	Diff.
8,48	0,11	0,02	+ 0,09	0,02	+ 0,09
16,83	0,16	0,04	+ 0,12	0,04	+ 0,12
25,09	0,17	0,08	+ 0,09	0,08	+ 0,09
33,51	0,26	0,16	+ 0,10	0,16	+ 0,10
41,90	0,35	0,29	+ 0,06	0,30	+ 0,05
52,39	0,68	0,62	+ 0,06	0,62	+ 0,06

$\text{SO}^3 + 3\text{HO}.$ 

Temp.	beob.	nach Gl. 1.	Diff.	nach Gl. 2.	Diff.
7,00	0,43	0,23	+ 0,20	0,24	+ 0,19
9,75	0,47	0,29	+ 0,18	0,31	+ 0,16
14,22	0,61	0,42	+ 0,19	0,43	+ 0,18
18,58	0,80	0,58	+ 0,22	0,60	+ 0,20
24,39	1,09	0,89	+ 0,20	0,91	+ 0,18
28,74	1,38	1,21	+ 0,17	1,24	+ 0,14
33,67	1,82	1,69	+ 0,13	1,72	+ 0,10
38,81	2,48	2,38	+ 0,10	2,40	+ 0,08
44,97	3,52	3,52	0,00	3,52	0,00

 $\text{SO}_3 + 4\text{HO}.$ 

8,03	1,09	0,82	+ 0,27	0,86	+ 0,23
11,73	1,32	1,08	+ 0,24	1,13	+ 0,19
15,77	1,73	1,45	+ 0,28	1,51	+ 0,22
14,62	1,60	1,34	+ 0,26	1,39	+ 0,21
18,63	2,06	1,78	+ 0,28	1,85	+ 0,21
21,46	2,47	2,17	+ 0,30	2,24	+ 0,23
23,15	2,82	2,43	+ 0,39	2,51	+ 0,31
26,39	3,27	3,02	+ 0,25	3,11	+ 0,16
29,88	4,03	3,80	+ 0,23	3,89	+ 0,14
32,78	4,81	4,58	+ 0,23	4,67	+ 0,14
40,35	7,50	7,31	+ 0,19	7,38	+ 0,12
47,14	10,92	10,90	+ 0,02	10,89	+ 0,03

 $\text{SO}^3 + 5\text{HO}.$ 

7,13	1,54	1,50	+ 0,04	1,55	- 0,01
11,01	1,99	1,98	+ 0,01	2,06	- 0,07
13,61	2,39	2,38	+ 0,01	2,47	- 0,08
16,94	3,05	3,00	+ 0,05	3,10	- 0,05
19,66	3,66	3,61	+ 0,05	3,72	- 0,06
22,91	4,50	4,49	+ 0,01	4,59	- 0,09
26,75	5,74	5,75	- 0,01	5,86	- 0,12
29,82	6,97	6,99	- 0,02	7,10	- 0,13
32,68	8,37	8,34	+ 0,03	8,42	- 0,05
35,73	10,06	10,02	+ 0,04	10,09	- 0,03
41,12	13,77	13,76	+ 0,01	13,77	0,00

$\text{SO}^3 + 6\text{HO}.$ 

Temp.	beob.	nach Gl. 1.	Diff.	nach Gl. 2.	Diff.
10,70	3,20	3,01	+ 0,19	3,11	+ 0,09
12,53	3,58	3,43	+ 0,15	3,53	+ 0,05
15,94	4,48	4,33	+ 0,15	4,43	+ 0,05
21,38	6,35	6,20	+ 0,15	6,32	+ 0,03
24,59	7,72	7,62	+ 0,10	7,73	— 0,01
28,39	9,69	9,67	+ 0,02	9,82	— 0,13
31,49	11,64	11,68	— 0,04	11,74	— 0,10
35,35	14,65	14,70	— 0,05	14,69	— 0,04
14,13	4,03	3,82	+ 0,21	3,93	+ 0,10
19,13	5,49	5,35	+ 0,14	5,47	+ 0,02

 $\text{SO}^3 + 8\text{HO}.$ 

4,00	2,95	2,85	+ 0,10	2,95	0,00
7,84	3,82	3,75	+ 0,07	3,86	— 0,04
11,36	4,86	4,78	+ 0,08	4,91	— 0,05
15,05	6,17	6,13	+ 0,04	6,27	— 0,10
18,24	7,60	7,55	+ 0,05	7,71	— 0,11
23,23	10,42	10,39	+ 0,03	10,52	— 0,10
19,32	8,17	8,10	+ 0,07	8,25	— 0,08
25,60	12,09	12,02	+ 0,07	12,15	— 0,06
30,57	16,24	16,23	+ 0,01	16,31	— 0,07
35,38	21,55	21,49	+ 0,06	21,42	+ 0,13

 $\text{SO}^3 + 10\text{HO}.$ 

9,07	5,35	5,18	+ 0,17	5,35	0,00
13,56	7,21	7,01	+ 0,20	7,20	+ 0,01
17,06	9,00	8,81	+ 0,19	9,02	— 0,02
20,15	10,92	10,74	+ 0,18	10,95	— 0,03
23,16	13,20	12,96	+ 0,24	13,17	+ 0,03
26,95	16,12	16,33	+ 0,09	16,51	— 0,09
31,04	20,87	20,81	+ 0,06	20,94	— 0,07
35,74	27,30	27,27	+ 0,03	27,26	+ 0,04
4,85	4,06	3,86	+ 0,20	4,00	+ 0,06



$\text{SO}^3 + 12\text{HO}.$ 

Temp.	beob.	nach Gl. 1.	Diff.	nach Gl. 2.	Diff.
6,62	5,12	4,98	+ 0,14	5,13	— 0,01
10,05	6,46	6,30	+ 0,16	6,47	— 0,01
12,95	7,85	7,65	+ 0,20	7,83	+ 0,02
16,75	9,99	9,80	+ 0,19	9,99	0,00
19,79	12,15	11,90	+ 0,25	12,07	+ 0,08
18,66	11,36	11,08	+ 0,28	11,26	+ 0,10
22,31	14,17	13,91	+ 0,26	14,09	+ 0,08
23,76	15,53	15,22	+ 0,31	15,38	+ 0,15
27,68	19,47	19,27	+ 0,20	19,37	+ 0,10
32,17	25,04	25,05	— 0,01	25,05	— 0,01

 $\text{SO}^3 + 18\text{HO}.$ 

5,79	5,80	5,64	+ 0,16	5,79	+ 0,01
8,43	6,95	6,76	+ 0,19	6,92	+ 0,03
12,39	8,96	8,80	+ 0,16	8,98	— 0,02
16,01	11,28	11,14	+ 0,14	11,32	— 0,04
17,02	12,05	11,88	+ 0,17	12,06	— 0,01
20,99	15,37	15,24	+ 0,13	15,40	— 0,03
25,59	20,27	20,15	+ 0,12	20,24	+ 0,03
28,94	24,62	24,57	+ 0,05	24,57	+ 0,05

Wie es erwartet werden konnte, ist die Uebereinstimmung der beobachteten Spannungen mit den nach Gleichung (2) berechneten gröfser als mit den nach Gleichung (1) berechneten. Es müfsten die beiden letzteren vollständig übereinstimmen, wenn der mit reinem Wasser in Berührung befindliche Wasserdampf als ein vollkommenes Gas betrachtet werden dürfte, in welchem Falle die Gleichung (2) auch für diesen Dampf gelten müfste, wenn man in ihr *B* durch *D* ersetzt.

**VI. Ueber einen neuen Gesichtspunkt, die Einwirkung des Magneten auf den elektrischen Strom betreffend; von Plücker.**

(Siehe Ann. Bd. CIII, S. 88 und 151; Bd. CIV, S. 113.)

76. **D**ie kreisende Bewegung eines Magnetpols um den Leitungsdraht und eines Leitungsdrahtes um den Magnetpol sind Bewegungserscheinungen, welche, als sie von Hrn. Faraday zuerst beobachtet wurden, die Aufmerksamkeit um so mehr in Anspruch nahmen, als sie bis dahin ohne Analogie waren. Indem Laplace und Biot auf die Wirkung zwischen dem Pole und einem einzelnen Elemente des linearen Stromleiters zurückgingen, erhielten sie eine Elementarkraft, die dem Quadrate der Entfernung zwischen dem Pole und dem Strom-Elemente umgekehrt proportional ist, und deren Richtung zugleich auf der Richtung des Strom-Elementes und derjenigen geraden Linie, welche dasselbe mit dem Pole verbindet, senkrecht steht. Diese Kraft, welche sowohl nach einer Commutation der magnetischen Polarität als auch nach einer Commutation der Stromrichtung in entgegengesetztem Sinne wirkt, würde das Strom-Element, wenn es frei beweglich wäre, parallel mit sich selbst in einem Kreise um diejenige Linie herumführen, die, parallel mit dem Elemente, durch den Pol gelegt wird.

Wenn wir an der Stelle des als Punkt gedachten Poles, der immer nur eine mathematische Fiction bleibt, einen Magneten von beliebiger Gestalt setzen, so tritt, in der Bestimmung der Richtung der Kraft, an die Stelle der durch den Pol gehenden geraden Linie diejenige magnetische Curve, welche dadurch, daß sie durch das Strom-Element geht, vollkommen bestimmt ist. Es ist weder eine Kraft vorhanden, welche die Richtung des Strom-Elementes ändert, noch eine Kraft, welche dasselbe, der magnetischen Curve entlang nach einer Stelle größerer magnetischer Wirkung hinführt.

77. Das Vorstehende giebt, unter der Form eines Integrals den Ausdruck für die Total-Wirkung eines Magneten auf einen Strom, dessen Träger ein linearer Leiter von beliebiger Form ist. Nur ist hierbei bisher immer vorausgesetzt worden, daß diese Form unverändert dieselbe bleibe. Es ist ein neuer Gesichtspunkt, wenn wir den Leiter als *vollkommen biegsam* betrachten und dann nach der Form fragen, die ein solcher Leiter, als Träger des Stromes, unter der Einwirkung eines Magneten annimmt. Hier ergeben sich aus den einfachsten mechanischen Principien die folgenden Gesetze.

78. I. *Wenn auf einen vollkommen biegsamen Leiter, durch welchen ein elektrischer Strom geht, beliebige magnetische Kräfte wirken, so kann Gleichgewicht nur dann bestehen, wenn jedes Element des Leiters so gerichtet ist, daß die magnetische Wirkung auf dasselbe verschwindet, das heißt, wenn der Leiter die Form einer magnetischen Curve annimmt.*

Wenn diese Bedingung nicht erfüllt werden kann, so muß der Leiter, wenn seine kleinsten Theile nicht durch Cohäsion oder durch andere Kräfte zusammengehalten werden, in Folge der magnetischen Einwirkung nothwendig zerissen werden. Nichts ändert sich, wenn wir in den vorstehenden Betrachtungen an die Stelle des vollkommen biegsamen Stromträgers einen elektrischen Strom selbst setzen, der nicht an einen Leiter gebunden ist, sondern durch einen Raum, in dem ponderable Materie, die zu seiner Ueberführung dient, vertheilt ist, seinen Weg frei sich suchen kann. Ein solcher Strom wird, bevor der Magnet wirksam ist, eine mehr oder weniger wechselnde Bahn verfolgen, unter der Einwirkung desselben aber den Weg einer magnetischen Curve nehmen. Wenn er das nicht kann, so kann auch der Strom nicht fortbestehen, die Elektrizität muß sich verlieren ohne einen solchen eigentlichen Strom zu bilden.

79. II. *Wenn der vollkommen biegsame Leiter unter der Einwirkung des Magneten auf einer gegebenen Ober-*

*fläche im Gleichgewichte seyn soll, so muß die Richtung der auf jeden Punkt des Leiters wirkenden Kraft mit der Normalen der Oberfläche in diesem Punkte zusammenfallen.*

Um diese Bedingung zu erfüllen, muß für jeden Punkt des Leiters, außer dem Elemente des Leiters selbst, auch das Element der durch diesen Punkt gehenden magnetischen Curve in die gegebene Oberfläche fallen, und hieraus ist wieder leicht zu entnehmen, daß, in dem Falle des Gleichgewichtes der vollkommen biegsame Leiter *der geometrische Ort derjenigen Punkte ist, in welchen das Element der durch dieselben gehenden magnetischen Curven in die gegebene Oberfläche fällt.* Dieser geometrische Ort, der mit der Lage der gegebenen Oberfläche gegen den Magneten Form und Lage ändert, ist also der *einzige* Weg, den der Strom auf der gegebenen Oberfläche einschlagen kann, und er schlägt diesen Weg nur dann ein, wenn seine Endpunkte die wir als fest betrachten *beide auf dem eben bestimmten geometrischen Orte liegen.* Diesen können wir passend *epipolisch-magnetische* Curve nennen. Vor und nach einer Commutation, sowohl der magnetischen Polarität als auch der Stromrichtung, würde ein Strom auf derselben Strecke zwischen den beiden gegebenen Punkten einmal gegen die Oberfläche gedrückt, das andere Mal von der Oberfläche fortgezogen werden. Nur in dem ersten Falle giebt es einen eigentlichen Strom. In dem zweiten Falle, so wie in dem allgemeinen Falle, daß die Strom-Enden *nicht* Punkte der bezeichneten Curve sind, verhindert der Magnet die Bildung eines Stromes <sup>1)</sup>).

- 1) In der Absicht, die von mir zuerst beobachtete Erscheinung des in magnetischen Curven sich zusammenziehenden elektrischen Lichtes in möglichst bezeichnender Weise zu veranschaulichen, fingirte ich vollkommen biegsame unendlich dünne magnetische Fäden (47 bis 49). Es ist bemerkenswerth, daß ein solcher Faden, wenn er in einem seiner Punkte festgehalten wird, ebenso wie ein linearer, vollkommen biegsamer, elektrischer Leiter, unter der Einwirkung des Magneten dann im Gleichgewichte sich befindet, wenn er die Form der durch den festgehaltenen Punkt bestimmten magnetischen Curve annimmt. In dem ersten Falle erkennt man sogleich die Kraft, welche dem magnetischen

80. Bei der theoretischen Discussion des Gesetzes I. treten uns drei Fälle entgegen, die wir auch in dem Experimente wiederfinden.

1. Die elektrische Entladung findet zwischen zwei gegebenen festen Punkten statt. Das ist der Fall des Davy'schen Bogens zwischen Kohlenspitzen, die sich anfänglich berühren, und dann allmählich aus einander gezogen, in einer bestimmten Entfernung festgehalten werden. Ohne störende Einwirkung ist der Weg der elektrischen Entladung, in der Luft wie im luftverdünnten Raume, diejenige gerade Linie, welche die beiden Kohlenspitzen, die auch durch beliebige Metalle ersetzt werden können, verbindet. Als Träger des Stromes sind, zum Theile wenigstens, mithin-übergeführte glühende Partikel, die sich in dem Spectrum kund geben, zu betrachten. In längeren Röhren, in welchen das Gas möglichst verdünnt ist, werden, wenn durch dieselben der Ruhmkorff'sche Apparat entladen wird, keine solche Partikel mehr übergeführt und das verdünnte Gas *allein* ist Träger des Stromes; denn die bezüglichen Spectra

Faden von beliebiger Form und Lage die für den Fall des Gleichgewichtes erforderliche Form und Lage giebt. In dem zweiten Falle aber ist es anders. Wenn wir zum Beispiel bewegliche geradlinige Leiter von allen möglichen Richtungen betrachten, die alle von einem gegebenen Punkte als Strahlen ausgehen und auf welche ein gegebener Pol wirkt, so können wir uns diese sämtlichen Leiter auf Kegelflächen vertheilt denken, deren gemeinschaftliche Axe diejenige gerade Linie ist, welche den gegebenen Punkt mit dem gegebenen Pole verbindet. Alle solche Kegelflächen rotiren, in stabiler Bewegung, um ihre gemeinschaftliche Axe. Nehmen wir den Fall einer beliebigen magnetischen Einwirkung und dabei die Leiter unendlich klein, so rotiren diese alle in Kegelflächen, deren gemeinschaftliche Axe die Tangente der bezüglichen magnetischen Curve in dem gegebenen Punkte ist. Nur der, nach dieser Curve selbst gerichtete, Leiter bleibt in Ruhe, ohne daß die andern Leiter in diese Lage getrieben würden. Die Schwierigkeit der Frage liegt darin, daß wir uns den elektrischen Strom nicht als bereits fertig, sondern erst, als in der Bildung begriffen, denken müssen. Und wenn wir überhaupt auch über die Bildung eines Stromes keine bestimmte Anschauung haben, so wissen wir doch so viel, daß er, unter der magnetischen Einwirkung nur nach der magnetischen Curve sich bilden kann.

charakterisiren das jedesmalige Gas, wie die Spectra des Davy'schen Bogens die Substanz der Elektroden charakteristisch nachweisen.

Unter der Einwirkung des Magneten nimmt der Davy'sche Licht-Bogen die Form einer magnetischen Curve an, wenn die Endpunkte der beiden Elektroden gegen den Magneten eine solche Lage haben, daß sie zwei Punkte derselben magnetischen Curve sind. Wenn die Endpunkte der beiden Elektroden in eine andere Lage gebracht werden, wo dieß nicht mehr der Fall ist, da kann der Bogen nicht mehr fortbestehen; er muß zerreißen und giebt je nach der Dichtigkeit des umgebenden Gases, die Erscheinung des sprühenden und zischenden oder des wogenden Lichtes.

Die früheren hierher gehörenden Versuche so vieler ausgezeichneten Physiker liegen mir vollständig genug vor, um sie in dieser Beziehung discutiren zu können. Ich verweise daher einstweilen nur auf meine eigenen, in der dieser gegenwärtigen Abhandlung nachfolgenden neuen Mittheilung von Beobachtungen <sup>1)</sup>. Diese sind, mit Ausnahme einiger älteren, geradezu in der Absicht, das I. Gesetz zu verificiren, angestellt worden.

81. 2) Einer der beiden Endpunkte der elektrischen Entladung ist fest und der zweite der bloßen Bedingung unterworfen, daß er auf einer gegebenen Fläche von beliebiger Form liege. Diese Bedingungen sind vorhanden in dem merkwürdigen Verhalten desjenigen Lichtes, das ich magnetisches genannt habe, eben darum nur, weil es den Weg magnetischer Curven nimmt. Dieses Licht tritt in evacuirten Röhren an der negativen Elektrode auf und steigt von jedem Punkte derselben nach allen Richtungen bis zur Wandung der diese Elektrode umgebenden Glasröhre, die hierbei von dem übergeführten Platin mehr oder weniger geschwärzt wird. Was aus diesem elektrischen Lichte wird, nachdem es die Wandung getroffen, ist eine Frage, die zu erörtern hier nicht die Stelle ist. Wenn die Elektrode bis auf einen einzigen Punkt isolirt ist, so ist es dieser einzige Punkt, von welchem die elektrische Entladung, deren ver-

1) Welche in Heft IX erscheinen werden.

schiedene Wege, Elementarströmen entsprechend, die einzelnen leuchtenden Strahlen sichtbar machen. (Für unsere Anschauung ist es gleichgültig, ob die Strahlen alle von dem festen Punkte aus oder nach demselben hin gehen.) Ein jeder solcher Elementarstrom kann, nach dem obigen Gesetze I, unter der Einwirkung des Magneten, nur dann im Gleichgewichte seyn, wenn er nach einer magnetischen Curve gebogen ist, und diese ist hier für alle Elementarströme dieselbe Curve, und dadurch vollkommen bestimmt, daß sie durch den gegebenen festen Punkt geht. Das ganze von dem nicht isolirten Punkt ausgehende Licht zieht sich also in der, durch denselben gehenden, magnetischen Curve, die dadurch hell erleuchtet wird, zusammen. Der ganzen Reihe continuirlicher, elektrisches Licht ausstrahlender, Punkte der *nicht* isolirten negativen Elektrode entspricht eine continuirliche, aus magnetischen Curven gebildete, Lichtfläche.

Da die magnetischen Curven dieselben bleiben, wenn wir die magnetische Polarität commutiren, so stellt sich nach einer solchen Commutation genau die frühere Erscheinung wieder her.

Die schönen, von mir zuerst beobachteten und in dies. Ann. (Bd. CIII, S. 97 bis 106 und Bd. CIV, S. 113 bis 118) beschriebenen, Erscheinungen, zu denen ähnliche, später von mir auch an der positiven Elektrode beobachtete, noch hinzukommen, sind hiermit also vollkommen erklärt.

82. 3) Die Entladung findet zwischen zwei gegebenen Flächen oder verschiedenen Theilen derselben gegebenen Fläche statt, so daß die elementaren Entladungsströme auf diesen Flächen, innerhalb gewisser Gränzen sich ihren Anfangs- und Ausgangspunkt suchen können. Auch in diesem Falle war das Experiment der Theorie vorausgegangen. Die erste desfallsige Beobachtung machte ich an einem evacuirten Ellipsoide, das den mittleren Theil einer Geißler'schen Röhre (63) bildete. Wenn es in aequatorialer Lage an die genäherten Halbanker angestossen wurde, bildete sich im Innern desselben, fern von den beiden Elektroden,

ein gewölbeförmiger Bogen, der aus erleuchteten magnetischen Curven bestand. Nachdem die Aufmerksamkeit des Auges einmal auf diese Erscheinungen gerichtet war, nahm es sie auch unter anderen, sehr verschiedenen, Verhältnissen wahr.

83. Es bleibt nur noch übrig einige vorläufige Andeutungen über die Anwendung des Gesetzes II zu machen, welches den einzig möglichen Weg, den die elektrische Entladung unter der Einwirkung des Magneten auf der innern Wandung einer Glasröhre einschlagen kann, die epipolisch-magnetische Curve bestimmt. Nehmen wir beispielsweise an, die innere Wandung habe die Form eines dreiaxigen Ellipsoïds und dieses liege mit seinem Mittelpunkt so oberhalb der Mitte zwischen den beiden horizontalen Halbankern, daß eine seiner drei Axen senkrecht ist, so gehört die Durchschnitts-Ellipse in demjenigen Hauptschnitte derselben, der in die Aequatorial-Ebene fällt, offenbar der fraglichen Curve an; denn jede magnetische Curve, welche von einem der beiden Halbanker zum andern führt, schneidet die Aequatorial-Ebene unter rechtem Winkel, so daß die Elemente derjenigen dieser Curven, die jene Ellipse schneiden, innerhalb der Oberfläche des Ellipsoïds liegen. Ein regelmäßiger Strom ist nur dann möglich, wenn er in einem Punkte der Ellipse in das Ellipsoïd hinein, in einem andern Punkte der Ellipse herausgeleitet wird. Dieser Strom beschreibt alsdann, auf der Ellipse, den einen oder den andern Weg zwischen den beiden Punkten, je nachdem er die eine oder die andere Richtung hat. (Vergl. den Versuch der 11. Nummer.) Es ist eine secundäre Wirkung (die bei größerer magnetischer Einwirkung immer stärker und sehr verschieden stark bei verschiedenem Inhalte der Röhren hervortritt), daß der nach dem Magneten hingezogene Strom in wogendes Licht sich auflöst. Diese Erscheinung ist dadurch bedingt, daß die dem dritten Falle des Gesetzes I. entsprechende Wirkung hinzutritt (82) und dadurch verschwindet das Unerklärliche (15). Wenn der Strom in irgend zwei Punkten, die nicht beide Punkte der frag-



lichen Ellipse sind, oder, was dasselbe heist, die nicht beide in der Aequatorial-Ebene sich befinden, ein- und ausgeleitet wird, so bildet, im Allgemeinen, sich kein Strom; nur in dem singulären Falle, daß beide Punkte derselben magnetischen Curve angehören und der Bogen dieser Curve zwischen diesen Punkten ganz innerhalb des Ellipsoïds fällt, tritt der erste Fall des Gesetzes I unmittelbar ein.

84. Ein zweites einfaches Beispiel bietet der Fall einer weitem cylindrischen Röhre, die  $45^\circ$  gegen die Aequatorialebene geneigt horizontal auf die Halbanker aufgelegt wird. Dann besteht die epipolisch-magnetische Curve in ihrer Mitte aus zwei abgesonderten Spiralen, die, einzeln genommen, durch Ströme von entgegengesetzter Richtung hell erleuchtet werden.

85. Sehr schön, wenn auch nicht in demselben Glanze als bei der direkten Entladung, lassen sich die obigen Gesetze durch inducirte Ströme zur Anschauung bringen. Ich nahm zu diesem Ende, um nur ein Beispiel hier schon anzuführen, eine bloße Glaskugel von etwa  $80^{\text{mm}}$  Durchmesser, ohne Elektroden, in der nach der Evacuierung nur noch bloße Spuren eines Gases zurückgeblieben waren. Wenn die äußere Wandung dieser Kugel mit einer Elektrode des Ruhmkorff'schen Inductions-Apparates in irgend einem Punkte berührt wird, so verbreitet sich durch die ganze Kugel von dem der berührten Stelle entsprechenden Punkte der innern Glaswand aus, ein diffuses Licht von der dem Gase eigenthümlichen Farbe. Dieses Licht zieht sich, wenn die Kugel auf die Mitte der einander genäherten Halbanker der Elektromagneten gelegt wird, nach derjenigen magnetischen Curve, welche durch den eben bestimmten Punkt geht, zu einem einzigen Lichtbogen zusammen. Auf dem Wege dieses Bogens findet eine doppelte elektrische Strömung, von entgegengesetzter Richtung, statt. Ist die berührende Elektrode die negative, so geht von der Berührungsstelle ein stärkerer positiver Strom aus; ein schwächerer kehrt auf demselben Wege zu ihr zurück. Ist die Elektrode die positive, so vertauschen die beide Ströme ihre

gegenseitige Stärke; der nach der Berührungsstelle hingehende positive Strom ist der stärkere. Wenn man die Kugel in beliebigen Punkten mit *beiden* Elektroden zugleich berührt, so treten die beiden Lichtbogen, wie sie den einzelnen Elektroden entsprechen, ohne einander sichtbar zu stören, anscheinend ganz unabhängig von einander, gleichzeitig hervor. Nur wenn die beiden Elektroden die Kugel in zwei Punkten derselben magnetischen Curve berühren, vereinigen sich die beiden Lichtbogen in einen einzigen.

86. Wenn wir den Endpunkt einer Elektrode auf der Oberfläche der Kugel fortführen, so ändert der Lichtbogen fortwährend Form und Lage. Die Länge des Bogens vermindert sich, wenn wir uns hierbei der epipolisch-magnetischen Curve annähern. Von einem Punkte dieser Curve aus geht keine magnetische Curve ins Innere der Kugel hinein. Wird ein solcher Punkt selbst von der Elektrode berührt, so bleibt das Licht auf der innern Fläche der Kugel, indem es sich zu zwei Strömen von ungleicher Stärke concentrirt, die, von der Berührungsstelle aus, auf der epipolischen Curve nach entgegengesetzter Richtung sich hinziehen. Diese Curve ist im vorliegenden Falle der in der Aequatorial-Ebene liegende, größte Kugelkreis, der durch unendlich viele magnetische Curven auf der Kugeloberfläche rechtwinklich geschnitten wird. Neben diesem doppelten epipolischen Lichtstrome besteht ungestört der freie Lichtbogen im Innern der Kugel fort, welcher der gleichzeitig berührenden zweiten Elektrode entspricht. Nur wenn beide Elektroden die Kugel in Punkten der epipolisch-magnetischen Curve berühren, vereinigen sich zwei epipolische Doppelströme in einen einzigen Doppelstrom, der die Lichtintensität der beiden früheren in sich vereinigt ')

Bonn den 15. Juli 1858.

- 1) Eine neue Reihe von mannigfaltigen Beobachtungen, auf die ich mich zum Theil schon bezogen habe, wird in Heft IX nachfolgen. Eine solche war bereits für den Druck zusammengestellt, als die neuen Gesichtspunkte, die ich in der gegenwärtigen Abhandlung entwickelt habe, über mannigfaltige von mir zuerst beobachtete Erscheinungen plötzlich ein volles Licht verbreiteten. Dadurch wird eine neue Redaction eines Theiles der frühern Zusammenstellung nothwendig.

VII. *Ueber die Wettersäule, welche am 10. Juni 1858 oberhalb Königswinter zwei Mal über den Rhein ging. Von Dr. Gerhard vom Rath.*

Das in unseren Gegenden seltene Phänomen, dessen Beschreibung soweit eigene Beobachtung und Nachrichten Anderer reichen, hier versucht werden soll, stand in unbezweifeltem Zusammenhang mit dem eigenthümlichen Zustand der Atmosphäre, welcher die Tage vor dem Ereignisse ausgezeichnet hatte. Nicht überflüssig erscheint es daher in folgender Uebersicht für die Tage vom 1. bis zum 10. Juni mitzutheilen: das Minimum und das Maximum der Temperatur, den Stand des Barometers (192,9 par. F. üb. d. Nordsee) um 1 Uhr N. M. nebst der gleichzeitig beobachteten Temperatur, für Bonn, nach dem mir gütigst mitgetheilten meteorologischen Tagebuche des Hrn. Prof. Argelander.

Juni	Minimum	Maximum	Barometer		Thermom
	der Temperatur		1 U. N. M.		1 U. N. M.
1	8,75	23,9	28 Zoll	1,89 Lin.	22,35
2	12,05	22,2	"	1,14 "	20,93
3	10,7	24,7	"	1,07 "	23,80
4	16,1	24,6	"	1,58 "	24,16
5	12,2	26,6	"	1,41 "	26,10
6	14,9	25,2	"	1,02 "	24,73
7	11,2	22,3	"	0,56 "	20,17
8	10,2	24,6	27 Zoll	11,49 "	24,37
9	11,2	25,4	"	11,10 "	24,73
10	13,7	20,8	28 Zoll	0,10 "	20,57

Die tägliche Barometer-Variation trat während dieser 10 Tage mit großer Deutlichkeit hervor.

Den in der Kölnischen Zeitung veröffentlichten meteorologischen Beobachtungen sind folgende Angaben über die Windrichtung in Köln entnommen:

Juni	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Mgs. 7 U.	S	SVV	S	SSV	OSO	SSO	NNV	O	OSO	NV
Mts. 1 U.	S	NV	S	WNV	S	SSO	NNV	OSO	OSO	NNV
Abd. 9 U.	SVV	NV	SV	SO	S	OSO	NV	OSO	ONO	NV

In Bonn war nur am 2. eine ganz geringe Menge Regen gefallen, nämlich 0,05 Cub. Zoll auf den Quadratfuß; an den darauf folgenden Tagen einschliesslich des 7. 10. fiel daselbst kein Tropfen. Am Schauplatz des Ereignisses selbst fielen während desselben und unmittelbar nachher mächtige Regengüsse. Schon am 7. und 8. zogen am nordwestlichen Himmel gegen den Wind Wolkenwände empor, von denen man Gewitter und den lang ersehnten Regen erwartete. Doch zertheilten sie sich wieder und die Abende und Morgen waren ganz klar. Am 9. erhob sich gegen Süd schwarzes Gewölk, in dem es stark wetterleuchtete. In Nord stiegen wie ungeheure Thürme Wolkenmassen empor. Der ganze Horizont umzog sich. Mit Bestimmtheit wurde auf die Nacht der lang ersehnte Regen erwartet. Bis zum Morgen des 10. war aber das Gewölk wieder zerstreut, kein Tropfen gefallen. Der Wind stand in Nordwest. Um die Mittagszeit stiegen in Süd schwere Wetterwolken auf, denen man in der Ferne, unter Blitzen und Donnerschlägen, Regengüsse entstürzen sah.

Es mochte 1 U. 20 Min. seyn, als von der Mehlemer Au, gegenüber Königswinter, in der Richtung von Honnef, also gegen SSO, ein aschgraues Band am Himmel gesehen wurde. In seinen oberen Theilen stieg es fast senkrecht auf, während es unten sich schief emporzog, s. Fig. 1 Taf. V. Die Höhe, welche es erreichte, mußte sehr bedeutend, wenigstens 2000 F. seyn; denn die nach jener Richtung hin den Horizont begränzenden Berge schienen kaum den 4. oder 5. Theil der Höhe jenes dunklen Streifens zu erreichen. Wo derselbe auf dem Boden ruhte, erblickte man eine schwarze Staubmasse in wirbelnder Bewegung hinaufgezogen. Der dunkle Streif war also eine aus den feinsten Staubtheilchen gebildete Säule. Der Wirbel trieb durch mächtige, im Kreise sich fortpflanzende Stöße große Staub-

und Erdmassen auf, deren schwerere Theile zurückfielen, während die leichteren schnell in große Höhen getragen wurden. Anfangs hatte der Anblick eine gewisse Aehnlichkeit mit einem großen Brande, dessen Kohlenqualm von heftigem Winde bewegt wird.

Der Wirbel war in fortschreitender Bewegung begriffen, sie war gegen N. W. gerichtet. Der Spiegel des Rheins war bald erreicht. Da erhob sich das Wasser, indem auf der Peripherie eines Kreises, dessen Durchmesser 50 Schritte betragen mochte, Kämme und Strahlen von Wasser und Schaum emporsprangen. Die schöne Erscheinung glich einer sich drehenden Krone, deren weiße Schaumstrahlen 20 bis 30 Fufs aufschossen. Die innere Kreisfläche zeigte sich dabei zu einem Schilde aufgewölbt (was deutlich von der Mehlemer Au, aus halbstündiger Entfernung zu erkennen war) und mit Schaum bedeckt. Man hätte wähnen können, es habe sich im Rheine eine flache Insel erhoben, um welche im Kreise das Wasser aufspritzte. — Die Menge des aufgezogenen Wassers und die Höhe, welche es erreichte, wuchs mit dem Fortschreiten. Anfangs sah man das gegenüberliegende Rheinufer durch die Wasserkrone, was später nicht mehr möglich war. Sie ging bei ihrem Ueberschreiten des Rheins in großer Nähe zwischen zwei Dampfschiffen hindurch, berührte aber keine Gegenstände, an denen sie ihre Kraft hätte beweisen können. Dem linken Ufer nahe war die Krone schon in eine 40 bis 50 Fufs hohe Wassersäule verwandelt.

Jetzt begann in der Au gegen SSO unter einer Erhebung von  $45^{\circ}$  bis  $50^{\circ}$  über dem Horizont eine gelblichweiße Wolkenspitze sichtbar zu werden. Sie hatte die Gestalt eines umgekehrten etwas schief nach Ost gerichteten Kegels (dessen Basis wie ein Nagelkopf geformt war) und hob sich leuchtend ab von graublauen Wetterwolken.

Auf dem linken Ufer angelangt rifs der Wirbel eine unermessliche Staubmasse empor, aus welcher er eine Säule bildete, die, obgleich ferner, doch den Gipfel des Drachensfelsens weit an Höhe überragte. Die Höhe desselben über

dem Meere beträgt 1001 par. F., über dem Rheinspiegel an seinem Fusse 850 par. F. (Nach Messungen des Hrn. v. Dechen.) Der Zusammenhang zwischen dem Sandwirbel und der gelblichweißen Wolkenspitze trat jetzt klar hervor. Diese verlängerte sich nämlich nach unten so schnell, daß man mit dem Auge die Bewegung verfolgen konnte. Auf dunklem Himmel erschien sie wie ein glänzender Degen. Die Spitze der aufstrebenden Sandsäule und der degenförmigen Wolke waren gerade auf einander gerichtet und strebten sich zu vereinigen. So schritt diese Wettersäule, sich nur wenig vom Strome entfernend schnell hinab, gerade auf die Au zu. Ihre Gewalt wuchs; sie nahm eine schreckende Gestalt an. Der wirbelnde Fuß der Säule war hier den Beobachter durch vorliegende Häuser verdeckt. So konnte er nicht genau ihre Entfernung schätzen, glaubte jeden Augenblick sie über die vorliegenden Wohnungen hinbrechen zu sehen. Auf mehreren größeren Schiffen, welche bei der Au lagen, wurde Alles thätig. Man ließ Anker herab und bereitete sich auf den gefürchteten Wirbel vor. Die Gewalt desselben schien so groß, der Anblick der Säule so drohend, daß einzelne Bewohner von Niederdoldorf, 20 Min. unterhalb Königswinter, ihre Wohnung verließen und ins Freie eilten.

Bevor sie indess die oberen Landhäuser bei Mehlem erreicht hatte, hielt die Wettersäule in ihrer Bewegung gegen Nord inne, drehte sich in der Richtung des Sonnenlaufs und schritt zurück. Trotz der scheinbar drohenden Nähe blieb der Wirbel (wie spätere Beobachtung lehrte) doch noch 500 Ruthen von der Au entfernt. Zum zweiten Male sprang der Wirbel aufs Wasser mit ungleich größerer Gewalt als das erste Mal. Die getroffene Stelle verwandelte sich sogleich in eine weiße Schaummasse, das Wasser schien hoch aufzusieden, eine Wolke vom feinsten Wasserstaube lagerte darauf. Mit einem Male erhob sich aus dem wogenden Schaume eine Masse von Wasser und Wasserdunst fast senkrecht, ein wenig nach rechts geneigt. Sie theilte sich alsbald in drei Strahlen, welche mit einander parallel

und einander nahe aufwärts streckten. Der mittlere Strahl sprang hoch über die beiden seitlichen empor, und näherte sich mehr und mehr der weissen degenförmigen Wolke (s. Fig. 2 Taf. V); die beiden seitlichen Strahlen schienen sich nun in je zwei zu zertheilen, so daß nun fünf erblickt wurden. Der mittelste stieg immer höher, der sich herabsenkenden Wolkenspitze zu. Beide vereinigten sich; so wurde das Wasser aus dem Strom in die Wolken gezogen, welche viel höher als der Drachensfels schwebten. Der mit der Wolke sich verbindende Strahl schien fast in seiner ganzen Länge eine gleiche Breite zu besitzen; nur dort wo er im Gewölk verschwamm, erschien er etwas mächtiger (s. Fig. 3 Taf. V).

Diese Wasserhose neigte sich anfangs etwas von West gegen Ost. Bald richtete sie sich senkrecht empor, und überschritt so den Strom. In jedem Augenblick veränderte sie ihre Gestalt. Die beiden Nebenstrahlen jederseits des Hauptstrahls verbanden sich zu je einem (s. Fig. 4 Taf. V). Einige Minuten lang hatte die Wassersäule die auffallendste Aehnlichkeit mit einem gothischen Thurme. Senkrecht erhob er sich wie Silber glänzend und berührte mit seiner Spitze die Wolken. Das Volk mit seiner lebendigen Phantasie vermifste daran keinerlei Schmuck und Zierath. »Kein Steinmetz vermag so wunderschöne Blumen und Schnörkel zu hauen wie der Thurm trug«; »er war genau wie das Hochkreuz bei Godesberg« hörte man zu Rhöndorf und Honnef versichern. Die merkwürdigen Nebenstrahlen jederseits des Hauptstrahls wurden auch oberhalb Mehlem gesehen.

Darauf verengte sich die Wassersäule an ihrem Fusse, wo sie auf der wirbelnden und kochenden Wasserstaubmasse ruhte (s. Fig. 5 Taf. V). An der Stelle wo diese Zusammenziehung stattfand, befindet sich im Rhein eine Untiefe, welche zur Zeit des Ereignisses nur 1 bis 2 Fufs Wasser besaß. Es war also nicht Wasser genug im Strome, um die Wassersäule zu unterhalten. Nun vereinigten sich alle Strahlen, die Einschnürung verschwand und wie ein Rie-

sen-Obelisk schwebte die Gestalt auf dem Rheine (s. Fig. 6 Taf. V). Sie bewegte sich gegen Rhöndorf und erreichte das rechte Ufer etwa 30 Ruthen unterhalb der Rhöndorfer Fähre. Hier löste sich die Schaumsäule vom Stromspiegel ab. Die schwereren Wassertheile fielen wie niederhangende Fetzen von der aufsteigenden Schaummasse herunter und über das Ufer weg, während der Schaum zu den Wolken gezogen wurde. Zum dritten Male auf seinem Wege rührte der Wind Staub und Sand empor. Die dunkle Masse stieg der weissen Schaumsäule nach; obgleich sie sich berührten, waren beide Theile scharf durch eine horizontale Linie geschieden. Während die Schaummasse gänzlich in den Wolken verschwand und der Staub folgte, schritt die Wettersäule vor Rhöndorf hin, auf den südlichen Fufs des Drachenfelses zu. Sie erreichte ihn nicht, ihre Gewalt nahm ab. Endlich verschwand für den Beobachter in der Au alles unter dem wolkenbruchartig herabstürzenden Regen, dem Hagelkörner beigemischt waren. Das Wetter kam von Süd.

Das ganze Wirbelpphänomen dauerte etwa 35 Minuten. Demjenigen was von der Au aus erblickt wurde, mufs sich das anreihen, was von anderen Beobachtern erkundet wurde und was auf dem Wege der Wettersäule selbst zu bemerken war. Danach konnte der Weg auf der Kartenskizze Taf. V. mit Genauigkeit verzeichnet werden; mit einziger Ausnahme der zweiten Passage über den Rhein, während welcher der Wirbel eine merkwürdige Drehung beschrieben zu haben scheint.

Die Erscheinung entstand aus einem allmählich an Stärke wachsenden Wirbelwinde zwischen Honnef und Sellhof in der Nähe des Kirchhofs. Ohne merkbare Wirkungen zu hinterlassen, wanderte die Staubsäule bis zu der Häusergruppe, welche gegenüber der Insel Grafenwerth 1 bis 200 Schritte vom Rheine entfernt liegt. Hier wurden unter weithin schallenden Schlägen von einem Dache gegen 400 Ziegel herunter und einige davon bis 300 Schritte weit fortgeschleudert. Starke Aeste wurden von den Bäumen gerissen und



nebst Laken, welche zum Bleichen ausgebreitet waren, weit in den Rhein getragen. Einige grössere Schiffe welche selbst ausladeten, liefsen die Anker fallen. Sie wurden indess nicht vom Wirbel getroffen, welcher dicht bei ihnen noch auf dem Ufer fortschritt. Schon jetzt hatte man auf den Schiffen die degenförmige Wolken Spitze bemerkt. Sie stand hoch am südwestlichen Himmel und senkte sich gegen N O hinab. Die Fahrzeuge lagen gerade unter der hier schief liegenden Wirbelaxe. Unterhalb der Insel Grafenwerth erreichte die Bewegung die Rheinfläche. Durch geknickte Weidenstämme war die Stelle bezeichnet, wo der Wirbel von Land auf Wasser übersetzte. Mehrere unbefangene Beobachter, die in grosser Nähe der Bildung der Wasserkrone zuschauten, bestätigten mit Bestimmtheit die Drehung derselben im Sinne des Sonnenlaufs; widersprechen dem auch die Aussagen zweier anderen Augenzeugen, welche indess ferner standen, so scheint doch durch die dreimalige Wendung der Bahn im Sinne des Sonnenlaufs, bei Sellhof, bei Mehlem und Rhöndorf die nämliche rotatorische Bewegung bewiesen zu werden. War diese vorhanden, so ist es möglich, jene drei Bahnwendungen allein durch die Widerstand leistende oder entgegenströmende Luft zu erklären. So weichen ja auch die Kugelgeschosse in der Richtung ihrer Rotation von der geradlinigen Bahn ab. Auf der linken Rhein-Seite war mit Genauigkeit die Stelle zu bezeichnen, wo der Wirbel ans Ufer getreten, die Wassersäule sich wiederum in eine Sandhose verwandelt hatte. Die Weiden waren niedergedrückt, einzelne Aeste losgerissen. Ein 2 Zoll dicker Pappelbaum war am Boden gebrochen und lag hingestreckt in der Richtung des fortschreitenden Zuges. Von hier liess sich nun die Wirbelbahn mit grosser Bestimmtheit verfolgen bis zu der Stelle, wo sie zum zweiten Mal aufs Wasser führte. Sie war überall durch niedergedrückte Saaten bezeichnet. Die Breite der Bahn mochte 50 Schritte betragen, wo sie aber die Curve beschrieb, wuchs ihre Breite auf das Doppelte und Dreifache. Aus

der Richtung in welcher die Halme lagen, konnte man nicht nur die Richtung der Bahn, sondern auch die Stellung der Halme zur Bahnmitte bestimmen. Denn nur in der Mitte lagen sie genau mit dem Zuge, an den Seiten mehr der Mitte zugewandt. Hieraus darf man vielleicht auf eine Luftverdünnung im Innern des Zuges schliessen. Darauf deutet auch wohl jene schildförmige Erhebung im Innern der Wasserkrone. Ausserhalb der grossen Curve, welche die Wetersäule oberhalb Mehlem beschrieb, lagen in einer Entfernung bis zu mehreren hundert Schritten (also nicht mehr auf der Bahn selbst) ein Theil der Saaten gerade gegen den Mittelpunkt des Halbkreises gerichtet. Es musste sich die Luft von allen Seiten senkrecht gegen den umkehrenden Strom bewegt haben. Von Rhöndorf aus sah man, wie durch den Wirbel, während er seine Kehr beschrieb, eine grosse Menge von Halmen ausgerissen und in der Staubsäule mit emporgeführt wurde. Staub und Halme und mit ihnen blaue Kornblumen sind ohne Zweifel in grosser Höhe über den Rhein getragen worden. Denn mit dem Regen, welcher bei Rhöndorf begann, als der Wirbel das rechte Ufer erreichte, fielen jene Dinge auf ein Schiff herunter, welches dort am Lande lag.

Die eigenthümliche Gestalt der Bahnlinie auf ihrem zweiten Uebergange über den Rhein wurde nach Beobachtungen in Rhöndorf und auf dem Drachenfels aufgezeichnet. Die Wasserhose rückte anfangs stromauf gerade gegen die Spitze von Nonnenwerth, kehrte dann scharf um, und lief in einem nach rechts gewandten Bogen nach Rhöndorf. Die auf der Karte dargestellte Ansicht, dass die Umkehr in einer Spitze oder Schleife stattgefunden (und nicht in einem Bogen) ist gewiss gerechtfertigt, da eine fortschreitende Bewegung in diesem Theile der Bahn durch dieselben Kräfte kann bedingt werden, wie die Bewegung in den drei Biegungen der Bahn von der Linken zur Rechten. Schwieriger scheint derjenige Theil der Bahn zu erklären, welcher zwischen den Häusern gegenüber Grafenwerth und der Umkehr bei Mehlem liegt, denn dort zeigt sie eine Einwirkung

welche mit den anderen Bahnbiegungen nicht im Einklange steht.

Auf der kurzen Strecke, welche der Wirbel vor der Rhöndorfer Fähre bis zur Stelle seines Erlöschens durchlief, hat er deutliche und gewaltsame Spuren zurückgelassen. Am Wasser liegt ein mehr als armdicker Weidenstamm gebrochen. Kleine Fruchtbäumchen, welche in den Saaten standen und Weinreben wurden geknickt. Auf einer Breite von 50 bis 60 Schritten lag das Getreide nieder, wobei in der Richtung der hingestreckten Halme dieselbe Regel herrschte wie oberhalb Mehlem. Vom Ufer lief die Wirbelbahn in einem wenig nach rechts geschwungenen Bogen auf das Rechmann'sche Wirthshaus los, welches an der Landstrasse etwas unterhalb Rhöndorf liegt. Mit seiner ganzen Kraft fiel der Wirbel auf ein Nebengebäude und auf die Kegelbahn los, während das Hauptgebäude etwas zur Rechten außerhalb der Bahnmitte lag. Vom Dache der Kegelbahn wurden sämtliche Ziegel herabgeworfen, während das Dach des anderen Nebengebäudes nur an zwei Stellen durchbrochen und zertrümmert wurde. Einige hundert Schritte weiter gegen Ost verlor sich in den Fluren jede Spur der gewaltsamen Luftbewegung.

Ueber das Ende der Erscheinung geben die Aussagen von Augenzeugen auf dem Drachenfels die meisten Aufschlüsse. Während nämlich aus der Tiefe der obere Theil der Wettersäule wegen des heftigen Regens nicht mehr erblickt werden konnte, sah man vom Drachenfels, wie die Säule vom Boden sich abhob und die aufgewirbelten Stoffe nun in den oberen, trichterförmig gestalteten Theil der Trombe aufgezogen wurden. Die Bewegung der oberen Lufttheile mußte heftiger seyn als diejenige der unteren; denn die herabhängende Spitze des Trichters blieb hinter der gegen Ost fort- und aufstrebenden Basis zurück. Als der Wirbel bei Mehlem auf den Rhein trat, war seine Axe abwärts nach Ost gesenkt; während des Stromübergangs richtete sie sich senkrecht empor, um am andern Ufer die entgegengesetzte Neigung anzunehmen.

Die Länge der ganzen von der Wettersäule durchlaufenen Bahn beträgt 1300 Ruthen. Da die Dauer 35 Minuten betrug, so legte sie in 1 Minute 37,1 Ruthen zurück.

### VIII. *Ueber die Temperaturverhältnisse der Quellen.*

Von Hallmann's »Temperaturverhältnisse der Quellen (s. dies. Ann. Bd. 92, S. 658) ist 1855 der zweite und letzte Band erschienen. Der Tod ereilte Hallmann vor der Vollendung des zweiten Bandes. Es fehlt demnach von Hallmann's Hand eine Uebersicht der Resultate, deren Aufzählung sehr erschwert wird durch die oft polemische Darstellungsweise und des sogleich zu erwähnenden Aufgebens des im ersten Bande und noch in der Hälfte des zweiten Bandes festgehaltenen meteorologischen Standpunktes. Während Hallmann, bestimmt durch die Buch'sche Ansicht, früher die Einwirkung der Regentemperatur auf die Veränderungen der Quellenwärme für sehr groß hielt, den Einfluss der Lufttemperatur sehr gering ansah, das Gefüge des Bodens, aus welchem die Quellen hervorkommen, für durchaus untergeordnet nahm, während die Bodenwärme als selbstständige Größe für ihn gar nicht vorhanden war, so erkennt er in der letzten Hälfte des zweiten Bandes an, daß die Wärme des Bodens, der Luft und der Meteorwasser zur Bildung der Quellenwärme zusammenwirken. Aber weder Quell- und Luftmittel, noch Bodenwärme und Quellmittel fallen notwendig zusammen. Die Boden- (Erd-) Wärme, welche unmittelbar unter der Erdoberfläche beginnt, erleidet bis zu einer gewissen Tiefe, bis zur Ebene der unveränderlichen Temperatur, im Umlaufe des Jahres Veränderungen in Folge atmosphärischer Einwirkungen. Aber die Bodenwärme und die mit ihr sich identificirende mitt-

lere Quelltemperatur, welche die Durchschnittswärme der in den einzelnen Fällen von den Meteorwassern durchsunkenen Erdschicht (Quellschicht) ist, läßt sich nicht durch Rechnung finden. Alle periodischen Wärmeveränderungen der Quellen sind Wirkung von Meteoren d. h. der Luft- und Regentemperatur; aber diese sind nur im Stande sehr kleine Bewegungen im jährlichen Quellschicht hervorzubringen. Entspringt die Quelle aus Sandboden, so scheint die Luftwärme das einzige Meteor zu seyn, welches, durch Veränderung der Bodentemperatur, auch die Quellwärme verändert. Das Meteorwasser sinkt nämlich so langsam in die Tiefe, daß die Luftwärme durch Mittheilung rascher hinabdringt. Entspringt die Quelle aus Felsboden, so bringen Wärme der Luft- und der Meteorwasser, aber nicht die Regenvertheilung, Wärmeveränderungen in Boden und Quelle hervor. Den Begriff »von meteorologischen Quellen« giebt Hallmann durchaus auf; in allen Quelltemperaturen steckt Bodenwärme.

Nach den Beobachtungen in Großbritannien, Schweden, Deutschland und der Schweiz ist das Quellschicht etwas höher als das vieljährige Luftmittel und zwar nimmt diese Differenz, die GröÙe, um welche das Luftmittel unter das Mittel der Quellwärme sich erniedrigt, in der Richtung von Südwest nach Nordost zu; eine Folge von der in derselben Richtung wachsenden Dauer des Winterfrostes und der Schneedecke. Je dünner die Quellschicht ist, desto geringer ist der in ihrer Quelltemperatur enthaltene Antheil Bodenwärme, desto ausschließlicher ist die Höhe des Quellschicht das Erzeugniß des örtlichen Klimas; je mächtiger die Quellschicht, destomehr ist das Quellschicht durch die Erdwärme erhöht; die Quellen zerfallen demnach in vorherrschend klimatische und überwiegend geologische. Zur Vergleichung von Quelltemperaturen können natürlich nur klimatische Quellen von gleich mächtiger Quellschicht gebraucht werden.

Im Gegensatz zu dem bisher Angeführten ist in Rom und der römischen Campagna das Mittel der vorherrschend

klimatischen Quellen nicht im Stande die Höhe des viel-  
 jährigen Luftmittels zu erreichen; letzteres ist im Durch-  
 schnitt  $0^{\circ},6$  höher. Die Höhe seiner Wärme der Luft  
 dringt nämlich nicht vollständig genug in die Quellen ein,  
 ähnlich wie im nördlichen Europa die Winterkälte nur un-  
 vollständig. Aus dem Verhalten der Quellen in und um  
 Rom folgt nicht, daß der Boden kälter sey als die Luft,  
 d. h. daß die mittlere jährliche Durchschnittswärme der Bo-  
 denschicht, welche von der Oberfläche bis zur untern Gränze  
 der Quellschicht reicht, niedriger stehe als die der Luft.  
 Es liegt nämlich im Sommer über der Quellschicht noch die  
 wärmste oberste Bodenschicht, deren Temperatur bei der  
 geringen Menge der Sommerregen zur Ausflusstemperatur  
 der Quellen nicht mitwirkt. Aehnlich zieht sich in Nord-  
 europa bei anhaltendem trockenem Frost die obere Gränze  
 der Quellschicht tiefer hinab. Mit der Dauer und Höhe  
 der trocknen Sommerhitze nimmt also der Unterschied zwi-  
 schen Quelle und Luftmittel zu; lange Beobachtungsreihen,  
 nicht einzelne Messungen von Quelltemperaturen, werden  
 die Gränzen dieses Unterschiedes in den heißen Climates  
 bestimmen.

Wichtig ist noch der Nachweis von oberen kalten Quel-  
 len, welche nicht auf dem gewöhnlichen Wege durch Zu-  
 sammensickern von Meteorwassern entstehen, sondern Ab-  
 flüsse hochgelegener unterirdischer oder offener Wasseran-  
 sammlungen und in Folge dessen sehr wasserreich sind, wo  
 also das Wasser rasch und in Masse hinabkommt, bringen  
 Kälte aus der Höhe herab, sind abnorm kalt für das Ni-  
 veau, in welchem sie hervortreten. Dazu gehören die Quel-  
 len des Mühlbaches von Nemi, welche, in 1204 Fufs See-  
 höhe austretend, am 25. April 1853  $10^{\circ},5$  zeigten, während  
 sie der Rechnung nach  $11^{\circ},85$  hätten zeigen sollen, da die  
 418 Fufs höher liegende Hauptquelle in Nemi  $10^{\circ},85$  auf-  
 wies. Die bei Hallmann im Detail ausgeführte Rechnung  
 ergibt, daß  $10^{\circ},5$  einer Höhe von 1739 Fufs entspricht;  
 die Quellen kommen also nach dieser Anschauung 535 Fufs  
 zu niedrig zum Vorschein. Aehnliche abnorm kalte Quel-

len kommen in Teveronethal zwischen Arsoli und Agosta, und bei Jenna, 6 Miglien oberhalb Subiaco im Gariglianotal, und bei St. Germano vor. Wie bei Nemi kommen im Teveronethal daneben auch gewöhnliche Quellen, sowohl überwiegend geologische als vorherrschend klimatische vor.

---

IX. *Notiz betreffend den elektrischen Funken;*  
*von K. W. Knochenhauer.*

---

Die im vergangenen Jahre publicirte Abhandlung von Riefs über die Entladung einer Batterie durch Flüssigkeiten, gab mir damals Veranlassung, einige Versuche dieser Art anzustellen. Es traten hierbei einige sonderbare Verhältnisse auf, allein andere Arbeiten hielten mich ab, die Sache weiter und gründlicher zu verfolgen. Jetzt sind durch die zweite Abhandlung von Riefs neue und höchst beachtenswerthe Thatsachen mitgetheilt worden, die ihn zu dem Satze führen, dafs es verschiedene Arten von Funkenentladungen in Flüssigkeiten gebe; da nun meine erwähnten Beobachtungen wahrscheinlich auch nur durch dieselbe Annahme ihre richtige Erklärung finden können und den Satz überdies auf Funkenentladungen durch Luft ausdehnen, so will ich dieselben, so wie ich sie mir notirt habe, kurz mittheilen.

Die aus 2 Flaschen bestehende Batterie gab, wenn sie auf eine Schlagweite von etwas über 2 Linien geladen wurde, in dem Thermometer eine Erwärmung von 23,5 und wenn noch 16' Kupferdraht in den Schließungsdraht eingefügt wurden, von 21,2. In den anfänglichen Schließungsbogen wurde der Funkenmesser eingeschaltet, der in seinen Metalltheilen keinen merklichen Widerstand darbietet; die Kugeln desselben standen um 5 Linien aus einander, und zwischen die zunächst stehenden Flächen ward central ein

runder Holzstab von  $1\frac{1}{2}$  Linie Durchmesser fest eingedrückt. War dieser Stab mit Wasser (Brunnenwasser) genäßt, so ging die Entladung der Batterie mit einem starken Funken über und die Erwärmung war 16,6; ward der Stab in mit Schwefelsäure versetztem Wasser getaucht, so gab die Funkenentladung 12,7 und konnte bei recht reichlicher Benetzung bis 9,5 fallen; nur einmal erfolgte kein Funke und die Erwärmung sank auf 2,0. Diese Beobachtungen dürften sich vielleicht durch die Annahme erklären, daß neben der Entladung durch den Funken ein Theil der Elektrizität durch die Flüssigkeit geleitet werde. Allein bei anderen Beobachtungen, und zwar nur wenn das Wasser gesäuert war, wurde der Holzpflock weit fortgeschleudert, die Entladung erfolgte in einem ebenso stark schallenden und glänzenden Funken als wenn der Pflock an seiner Stelle blieb, und doch zeigte das Thermometer nur 2,0 bis 3,0 oder in einigen Fällen etwas mehr an. Der Schall des Funkens war so gleichartig, daß man durch das Gehör nicht entscheiden konnte, ob der Holzpflock geblieben oder fortgeschleudert war, während die Beobachtung am Thermometer dies sogleich angab. Die Annahme, daß der elektrische Strom, (denn die Batterie war vollkommen entladen) erst durch die Flüssigkeit gehe und dann zuletzt den Pflock fortschleudere, scheint mir nicht zulässig zu seyn, da bei einer Erwärmung von 2 bis 3 fast die ganze Elektrizität abgeleitet seyn müßte und somit keine übrig bliebe, um den glänzenden und schallenden Funken zu erzeugen; die Annahme einer verschiedenen Funkenbildung dürfte allein zur Erklärung ausreichen. In einer anderen Reihe war der Holzstift kaum  $\frac{3}{4}$  Linien stark; er war theils trocken (T), theils mit Wasser (W), theils mit stark gesäuertem Wasser (S) durchnäßt; in dieser Reihe wurde außerdem der Funkenmesser mit 16' Kupferdraht umschlossen, so daß eine Stromtheilung erfolgte. Es fand sich

	für	T	W	S
im ganzen Strom		17,2—18,2*	17,0* 10,0** 5,0**	2,7** 6,7**
bei d. Stromtheil.		21,2	21,2	16,2



Bei der Stromtheilung war offenbar in den Fällen *T* und *W* keine Elektrizität über den Funkenmesser gegangen, da der volle Strom über 16' Kupferdraht gerade 21,2 giebt; bei *S* fand eine Leitung ohne Funken durch das gesäuerte Wasser statt. Der ungetheilte Strom ging über das trockne Holz nur schwierig in einem Funken (\*); man hörte vor der totalen Entladung erst einige kleinere Funken über den Auslader springen; im Falle *W* erfolgte entweder ein Funke, oder das Holz wurde bei gleich stark schallendem Funken (\*\*) über 6' weit fortgeschleudert und zersplittert; im Falle *S* wurde das Holz jedesmal weggesprengt; die Erwärmungen fielen dabei ungleich, aber immer gering aus. Hier ist es wohl kaum denkbar, dafs, wenn der Holzstift nur mit Wasser getränkt war, die Entladung zuerst durch das Wasser gegangen seyn sollte, so dafs die Erwärmung selbst bis auf 5,0 hätte herabgehen können; es ist diefs um so weniger denkbar, als bei der Stromtheilung keine Elektrizität durch den feuchten Stab eine Ableitung findet. Wurde zwischen die Kugeln des Funkenmessers ein  $\frac{1}{2}$  Linie starker und 6 Linien langer Holzkeil geschoben, der nicht fortgerissen werden konnte, so war die Erwärmung

	für	<i>T</i>	<i>W</i>	<i>S</i>
im ganzen Strom		17,5*	17,0*	15,2*
bei d. Stromtheil.		21,2	21,2	19,6

Hier ging wiederum im Fall von *T* und *W* keine Elektrizität bei der Stromtheilung durch den Keil, dagegen einige im Falle *S*; das Wasser enthielt übrigens dießmal weniger Schwefelsäure als vorher. Beim trocknen Keil sprangen wie früher erst einige kleine Funken über den Auslader. Unter Anwendung eines neuen mit Wasser getränkten, etwas über  $\frac{1}{2}$  Linie starken Keils wurden die Kugeln des Funkenmessers in verschiedene Distanzen eingestellt; dieß gab

Distanz	5"	4"	3"	2"	1"
im ganzen Strom	17,2*	17,5*	18,9*	19,4*	20,7*
bei d. Stromtheil.	21,2	21,2	21,2	21,2 18,5*	abwech- selnd 19,1*;

als der Keil entfernt und nur Luft zwischen den Kugeln war

Distanz	2"	1"	
im ganzen Strom	22,6*	23,4*	
bei d. Stromtheil.	21,2	21,2	} abwechselnd
		18,5*	

Erfolgte bei der Stromtheilung kein Funke, so isolirte Wasser und Luftschicht; schlug ein Funke über, so war die Erwärmung geringer. Wenn sie durch die Luftschicht auf 18,5 herabgedrückt, also geringer wurde als durch 16' K. allein oder durch die Luftschicht allein, wo 21,2 und 23,4 beobachtet wurden, so ist dies gegen die Gesetze der Stromtheilung bei vorhandener Leitung durch beide Zweige, indem hier die Stromwärme jedesmal größer ist als die Wärme, welche der am meisten hemmende Zweig liefert, wenn durch ihn allein nach Entfernung des anderen der ganze Strom hindurchgeht. Muß man also für den vorliegenden Fall annehmen, daß der Funkenüberschlag durch Luft einen größeren Widerstand darbietet, wenn er im Zweige, als wenn er im ganzen Strom erfolgt, so kann der Grund wohl nur in einer Verschiedenheit der Funkenbildung liegen, und diese wird ebenfalls anzunehmen seyn, wenn der genähte Keil, wie bei 2" und 1" Distanz, vorhanden ist. Der Keil wurde mit schwach gesäuertem Wasser durchnäßt; die Wärme war

Distanz	5'''	4'''	3'''	2'''	1'''
im ganzen Strom	16,7*	17,3*	18,4*	19,0*	19,4*
bei d. Stromtheil.	kein Funke ist beob.		<div style="text-align: center;"> <span style="font-size: 1.5em;">}</span>  17,2 – 18,2* </div>		

daß hier wie in der vorigen Reihe beim Ueberschlag des ganzen Stroms in einem Funken die Erwärmung steigt, wenn die Kugeln einander näher stehen, dürfte wohl gegen die Annahme sprechen, daß ein Theil der Ladung durch die Flüssigkeit hindurchgehe; denn bei kürzerer Schicht sollte dann mehr Elektrizität durch die Flüssigkeit laufen und die Erwärmung müßte deshalb vielmehr ab- als zunehmen. Ganz entscheidend sind jedoch diese Beobachtungen nicht, weil bei größerer Distanz der Kugeln auch die Funkenbildung schwieriger erfolgt, und um deswillen mehr Elektrizität durch den Keil gehen könnte. Um einen längeren freien Funken

zu erlangen, wurde zwischen die um 5'' auseinanderstehenden Kugeln eine starke Spiritusflamme geleitet; dieß gab im vollen Strom 19,5\* und bei der Stromtheilung 17,2\* (die Erwärmung im ununterbrochenen Schließungsbogen war hier 26,4 und nach Einschaltung von 16' Kupferdraht 23,9), also sank wiederum die Erwärmung bei getheiltem Strom unter 19,5 herunter. In dieser Reihe sind die Zahlen Mittel aus 4 gut übereinstimmenden Beobachtungen.

---

*X. Ueber eine auffallende Lichterscheinung bei totaler Reflexion des Wolkenlichtes nach Sonnenuntergang; vom Fürsten zu Salm-Horstmar.*

---

Als ich in der Abenddämmerung in der Stube sitzend das Licht des östlichen Himmels zur totalen Reflexion brachte durch ein Glasprisma von 90° welches ich in der Hand etwa 2 Fuß vom Auge hielt, sah ich die innere Fläche der Basis das prachtvollste Dunkelblau reflectiren. Der östliche Himmel bestand, soweit ich ihn von meinem Platz sehen konnte, aus einer sehr dunkeln Wolkenwand, unter welcher am Horizont ein auffallend heller weißer Streifen sich befand. Es war keine Spur von gelbem oder röthlichem Schein am Himmel zu bemerken. Die schöne blaue Erscheinung im Prisma blieb ungestört sogar als es so dunkel im Zimmer war, daß Licht gebracht werden mußte. Auch bei diesem Licht setzte ich mein Spiel mit dem kaum noch sichtbaren Wolkenlicht fort, mich an den Tisch setzend, auf welchem die darauf stehende Lampe ihr gebliches Licht auf das weiße Tischtuch warf. Hier erschien aber die Reflexion des Wolkenlichtes nicht nur auf der inneren Fläche des Prismas blau, sondern auch sehr schön an der polirten krummen Fläche des metallenen Fußes der Lampe. Als aber ein schwarzes Tuch auf dem Tisch ausgebreitet wurde, ver-

schwand die blaue Erscheinung im Innern des Prismas sogleich.

Die *blaue* Farbe war also hier eine subjective Farbe, erzeugt durch den Contrast. Aber bei dem ersten Versuch im dunklen Zimmer war die blaue Erscheinung so frappant, weil man hier in der Umgebung kein überwiegendes Gelb bemerken konnte.

Als ich diesen Versuch in demselben Zimmer mit dem Licht der Abenddämmerung, aber zu einer Jahreszeit wiederholte, wo die ganze Gegend tief *mit Schnee* bedeckt war, fand die blaue Reflectionserscheinung im dunkeln Dämmerlicht *nicht* statt, sondern ein weißes Licht, mit sehr mattem Stich ins Gelb, wurde reflectirt. Der östliche Himmel war hier theilweise klar, theilweise mit Schneewolken überzogen. *Aber die blaue Erscheinung trat auch hier ein, sobald die Beobachtung, wie oben, in der Nähe des gelben Lichts einer Lampe gemacht wurde; jedoch war jetzt das Blau schwächer, auch auf dem Fuß der Lampe war es wieder sichtbar.*

Vielleicht kann diese Notiz dazu dienen, um durch Benutzung der Totalreflexion und der in ihr auftretenden subjectiven Contrastfarbe, die Frage zu beantworten, welche Farbe objectiv vorherrsche, besonders bei sehr schwachem Licht. Auch die Farben der Wolken und des Himmels lassen sich oft besser damit beobachten, weil man vom Licht des Himmels weniger geblendet wird und doch nicht so viel Licht verliert wie beim schwarzen Spiegel. Um die Farbe des Glases zu entfernen, kann man richtig geschnittenen Bergkrystall nehmen.

# *XI. Intermittirende Fluorescenz; von J. Müller.*

An einem Papierstreifen, welcher mit einer Lösung von Barium-Platin-Cyanür in der Weise bestrichen worden war, daß nach dem Verdampfen des Wassers das Papier mit einer Schicht zarter grünlicher Kryställchen überzogen schien, habe ich folgende eigenthümliche Erscheinung beobachtet die ich als intermittirende Fluorescenz bezeichnen möchte. Das in einem dunklen Zimmer durch ein Flintglasprisma erzeugte Spectra wurde mit Hülfe einer Linse von großer Brennweite so hergestellt, daß die Fraunhofer'schen Linien auf einem Papierschirm deutlich sichtbar waren. Als nun an die Stelle des gewöhnlichen Papierschirms das mit Barium-Platin-Cyanür überzogene Papier gesetzt wurde, erschien fast die ganze Partie, auf welche blaue Strahlen fielen, unverändert blau; in diesem blauen Stück des Spectrums traten aber noch drei isolirte grüne Fluorescenzstreifen auf, wie dies Fig. 11 Taf. IV zeigt, in welcher das entsprechende Stück des Spectrums mit den Fraunhofer'schen Linien *H*, *G* und *F* in der Weise abgebildet ist, daß die schattirten Partien blau, die weißen aber grün darstellen. Einer der erwähnten Fluorescenzstreifen fällt mit seiner Mitte auf die Fraunhofer'sche Linie *G*, die beiden anderen liegen zwischen *G* und *F* und zwar entspricht die Mitte dieser Streifen den Wellenlängen  $0,000462^{\text{mm}}$ ,  $0,000446^{\text{mm}}$  und  $0,000430^{\text{mm}}$ . Die Lichtstrahlen der eben genannten Wellenlänge bringen also auf dem Barium-Platin-Cyanür eine grüne Fluorescenz hervor, während die dazwischenliegenden Wellenlängen  $0,000454^{\text{mm}}$  und  $0,000438^{\text{mm}}$ , so wie auch Strahlen von der Wellenlänge  $0,000420^{\text{mm}}$  keine Fluorescenz auf dieser Substanz bewirken.

Eine ununterbrochene grüne Fluorescenz beginnt erst an der Stelle des Spectrums, welche ohngefähr einer Wellenlänge von  $0,000410^{\text{mm}}$  entspricht. Bis jetzt ist mir keine ähnliche Erscheinung bekannt.

*XII. Ueber die Zunahme des elektrischen Leitungswiderstandes der einfachen Metalle mit der Temperatur; von R. Clausius.*

Im Maihefte dieser Annalen befindet sich eine interessante Abhandlung von Arndtsen über den Leitungswiderstand der Metalle bei verschiedenen Temperaturen, in welcher der Verf. zu dem Resultate gelangt, daß bei den einfachen Metallen, die er untersucht hat, mit Ausnahme des Eisens, der Leitungswiderstand gleichmäÙig mit der Temperatur wächst, und daß ferner die verhältnißmäßige Zunahme bei den verschiedenen Metallen wenig von einander abweicht. Nennt man den Leitungswiderstand beim Gefrierpunkte 100, so liegen die Zahlen, welche die Zunahme für 1° C. angeben, bei den sechs untersuchten einfachen Metallen, mit Einschluß des Eisens zwischen 0,327 und 0,413 <sup>1)</sup>, und Arndtsen fügt hinzu, daß man vielleicht, wenn man absolut chemisch reine Metalle anwendete, und die Untersuchung noch genauer ausführte, ganz übereinstimmende Zahlen finden würde.

Beim Anblicke dieser Zahlen ist es mir aufgefallen, daß sie dem Ausdehnungscoefficienten permanenter Gase nahe liegen. Wenn man das beim Eisen vorkommende quadratische Glied vernachlässigt, und aus den sämtlichen ersten Coefficienten das Mittel nimmt, so erhält man für den Leitungswiderstand  $w_t$  bei der Temperatur  $t$ , verglichen mit dem Leitungswiderstand  $w_0$  beim Gefrierpunkte, die Formel;

$$w_t = w_0 (1 + 0,00366 \cdot t),$$

woraus folgen würde, daß der Leitungswiderstand der einfachen Metalle im festen Zustande nahe proportional der absoluten Temperatur wäre.

Obwohl die Anzahl der von Arndtsen untersuchten

1) Auch die von Matthiessen für Kalium und Natrium im festen Zustande gefundenen Zahlen fallen zwischen diese Gränzen. (S. d. Ann. Bd. C, S. 188.)

Metalle noch zu gering und die Uebereinstimmung der Zahlen zu unvollkommen ist, um schon einen sicheren Schluss zu gestatten, so glaube ich doch, daß diese Bemerkung vielleicht von einigem Interesse seyn, und zu weiteren Untersuchungen Anregung geben könnte.

### XIII. Ueber die Verhältnisse zwischen den Spannungen und Temperaturen der Dämpfe; von J. A. Groshans.

Bei Vergleichung der Zahlen in der Tafel, welche Hr. Regnault nach seinen Versuchen über die Spannung der Wasserdämpfe bei verschiedenen Temperaturen berechnet hat, habe ich folgende Formel gefunden:

$$\frac{t_a - 100}{b_a - 100} = \frac{\sqrt[6]{a - \sqrt[6]{760}}}{\sqrt[6]{b - \sqrt[6]{760}}} \quad \dots \quad (1)$$

wo  $a$  und  $b$  zwei in Millimetern ausgedrückte Spannungen und  $t_a$  und  $t_b$  die ihnen entsprechenden Temperaturen sind.

Um zu sehen, wie diese Formel mit den Regnault'schen Resultaten übereinstimme, habe ich die folgende Tafel berechnet.

$t_a$	Spannung $b$ mm	$t_a$ berechnet
0	4,600	121,36
+ 25	23,550	120,89
+ 50	91,982	120,63
75	288,517	120,54
95	633,778	120,59
105	906,41	120,59
120	1491,28	120,61
121	1539,25	120,60
122	1588,47	120,64
150	3581,23	120,77
175	6717,43	120,97
200	11688,96	121,22
230	20926,40	121,13
Mittel		120,81

Die Zahlen  $t_1$  und  $b$  sind direkt aus der Tafel genommen;  $a$  ist immer gleich zwei Atmosphären = 1520<sup>mm</sup>.

Die Zahlen 100 und 760 in der Formel könnten, wie man sieht, ersetzt werden durch ebenfalls willkürliche aus der Regnault'schen Tafel genommene Zahlen  $t_1$  und  $c$ .

Nimmt man z. B.  $t_1 = 150$ ;  $t_2 = 200$  und  $a$  und  $b$  nach der Tafel, setzt darauf diese Werthe in die Formel (1), macht nun  $t_1 = 0$  und löst die Gleichung in Bezug auf  $c$ , so findet man  $c = 4^{\text{mm}}, 221$ . Regnault's Tafel giebt 4<sup>mm</sup>,600 für die Spannung des Wasserdampfs bei 0° C.

Macht man dagegen  $c = 0^\circ$  C. während  $a$ ,  $b$ ,  $t_1$ ,  $t_2$  unverändert bleiben, so findet man  $t_1 = -79,39^1$ ); diese letztere Zahl ist also die untere Verdunstungsgränze für das Wasser.

Man kann also die Formel (1) verwandeln in diese:

$$\frac{t_1 + 79}{t + 79} = \frac{\sqrt[6]{a}}{\sqrt[6]{b}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Die Temperaturen (gezählt von der unteren Verdunstungsgränze) verhalten sich also wie die sechsten Wurzeln aus den Drucken, oder die Drucke stehen im Verhältniß der sechsten Potenzen der Temperaturen.

Im J. 1849 fand ich die Formel:

$$\frac{273 + 100}{273 + t} = \frac{273 + T}{273 + t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

welche den Satz ausdrückt: Wenn alle Temperaturen von  $-273^\circ$  C. ab gezählt werden, so sind für irgend zwei Flüssigkeiten alle entsprechenden Temperaturen proportional.

(100 ist der Siedepunkt des Wassers oder irgend einer Flüssigkeit;  $T$  und  $t$  sind zwei correspondirende Temperaturen des Wassers und der anderen Flüssigkeit.)

Diese Formel habe ich, nach den Versuchen von Regnault und Faraday, verificiren können für Alkohol, Kohlensäure und Salpetergas; andere Flüssigkeiten, z. B. Aether, besonders aber Schwefelkohlenstoff, zeigen ziemlich große

1) Natürlich findet man etwas andere Werthe, wenn man  $a$  und  $b$  ändert; für  $a = 25^\circ$  und  $b = 0$  findet man  $-79,92$ ; man findet aber auch Zahlen wie 74,75 u. s. w.



Unterschiede gegen die Formel; ich werde später die Resultate meiner Berechnungen hierüber veröffentlichen.

Nimmt man an, die Formeln (3), (1) und (2) seyen im Allgemeinen auf alle Flüssigkeiten anwendbar, und nennt  $t_0$  die untere Verdampfungsgränze einer bei  $e$  siedenden Flüssigkeit, so berechnet sich diese Gränze durch die Formel:

$$t_0 = -273 + \frac{273 + e}{273 + 100} (273 - 79) \dots (4)$$

Die Formeln (1) und (2) werden dann:

$$\frac{t_a - e}{t_b - e} = \frac{a^{\frac{1}{b}} - 760^{\frac{1}{b}}}{b^{\frac{1}{b}} - 760^{\frac{1}{b}}} \dots (5)$$

und

$$\frac{t_a - t_0}{t_b - t_0} = \frac{a^{\frac{1}{b}}}{b^{\frac{1}{b}}} \dots (6)$$

Rotterdam d. 1. Aug. 1857.

#### XIV. *Entgegnung auf eine Bemerkung von Hrn. Hoppe; von F. Eisenlohr.*

In einem kürzlich in diesen Annalen Bd. CIV S. 279 erschienenen Aufsatz bekämpft Hr. Hoppe eine Stelle in meiner Besprechung eines Werkes von Redtenbacher (*Kritische Zeitschrift für Chemie etc.* I S. 56). Ich würde auf diesen Einwand nicht eingegangen seyn, da er nur einen Nebenpunkt jener Besprechung betrifft und außerdem der dort gegebene Beweis viel gründlicher von Anderen geführt ist; wenn ich nicht ein Mißverständniß berichtigen müßte. Hr. Hoppe sagt, ich hätte an jener Stelle gegen Redtenbacher die Thatsache angeführt, daß eine Luftmasse aus der Ferne keinen merkbaren Einfluß auf eine andere ausübe. Diefs ist richtig; mit Unrecht fügt er aber hinzu, daß ich aus jener Thatsache folgere, daß eine Abstofsung der Luftatome überhaupt nicht stattfinde. Vielmehr widerlege ich damit nur das Gesetz, wie es Redtenbacher, und

zwar für jede beliebige Entfernung, aufgestellt, daß die Abstossung der Gastheilchen gegen einander ihrer Entfernung umgekehrt proportional sey. Wenn unmittelbar nachher die Behauptung folgt, daß die Elasticität der Gase nicht durch eine Abstossung, sondern nur durch die sehr rasche Bewegung der Theilchen erklärt werden könne, so habe ich dieselbe nicht aus jener Thatsache abgeleitet, sondern den Beweis dafür in wenigen Worten hinzugefügt, welche Hr. Hoppe übersehen zu haben scheint. Ich habe nämlich a. a. O. die Aufsätze angeführt, durch welche der Satz festgestellt wurde, daß die zum Zusammendrücken eines Gases verwandte Arbeit vollkommen durch die dabei frei werdende Wärme ersetzt wird; während doch, wenn eine Abstossung der Theilchen die Ursache der Elasticität wäre, ein Theil der geleisteten Arbeit zur Ueberwindung dieser Abstossung, und nur der übrigbleibende Theil dazu dienen könnte, um die Geschwindigkeit der Theilchen zu vermehren, d. h. um Wärme zu entwickeln.

Heidelberg den 26. August 1858.

# XV. *Reclamation; von K. W. Knochenhauer.*

In dies. Annal. Bd. CIV S. 84 stellt Bauschinger nach den bisherigen Versuchen mit Scheiben den Vertheilungscoëfficienten  $m$  unter der Formel  $m = \frac{1}{1+ad}$  dar, worin  $a$  eine Constante und  $d$  die Distanz der Scheiben bezeichnet. Dieselbe Formel habe ich bereits seit längerer Zeit (s. Beitr. zur Electricitätslehre, Berlin, G. Reimer S. 79) unter der Form  $m = \frac{a}{b+x}$  angegeben, wo  $x$  die Distanz der Scheiben und  $a$  und  $b$  Constanten bedeuten. Bei meinen Scheiben war, wenn  $x$  in Linien gemessen wird,  $a = 37$  und  $b = 37\frac{1}{7}$ , also nahe  $a = b$  und somit  $m = \frac{1}{1+0,027x}$ . Wie

man an der angeführten Stelle auch sehen wird, habe ich meine frühere Formel, die Bauschinger S. 64 citirt, bereits selbst zurückgenommen, nicht aber meine Versuche trotz Müller's Kritik, da der von ihm angegebene Gegenversuch unter ganzen anderen, mir durchaus fremdartigen Bedingungen angestellt worden ist.

Meiningen den 14. Juli 1858.

---

## XVI. *Ueber die Feuerkugel vom 4. August d. J.*

(Aus einem Briefe des Dr. Saufse an Prof. Dove.)

---

Guben 4. Aug. 1858 Abends 11 Uhr.

Ich beeile mich Sie zu benachrichtigen, dafs ich so eben Abends 10 Uhr 6 Min. eine so genannte Feuerkugel gesehen habe. Sie bewegte sich von NW nach NO, beschrieb in  $1\frac{1}{2}$  Sekunden Zeit einen Bogen, dessen Sehne eine scheinbare Länge von 20 Graden und dessen höchster Punkt eine Höhe von 28 bis 30 Graden über dem nördlichen Theil des Horizonts hatte, und erhellte auf die angegebene Zeit die Gegend mit einem prächtig glänzenden hellgelben Lichte. Der scheinbare Durchmesser betrug 10 Minuten; der nachgezogene Schweif kaum 2 Grade. Ein Geräusch habe ich nicht gehört. Der Himmel war heiter, völlig wolkenlos. Mein Hausgenosse, welcher dem Fenster den Rücken zukehrte, wähnte von einem Blitze geblendet worden zu seyn. Die mitgetheilten Abschätzungen sind um so sicherer, als ich sie von dem Fenster meines Wohnzimmers aus unter einer mir genau bekannten Umgebung gemacht habe. Wahrscheinlich würde ich von der herrlichen Erscheinung kaum mehr als den Lichtglanz wahrgenommen haben, wenn mich nicht, nachdem ich mit meinen Witterungsbeobachtungen fertig war, der prachtvolle Sternenhimmel durch seinen Anblick gefesselt hätte.

---

Dieselbe Feuerkugel ist im nordöstlichen Deutschland und in Preußen an vielen Orten gesehen worden, so namentlich in Berlin, Magdeburg, Stettin, Oderberg, Straßburg (Uckermark), Schwerin, (Meklenburg), Wustrow auf Fischland (Meklenb.), Neustadt bei Posen, Elbing, Königsberg in Preußen, u. a. m.

Von Berlin berichtet die Vossische Zeitung: Am Mittwoch Abend gegen 10 Uhr bemerkte man an dem südlichen Himmel unserer Stadt eine Feuerkugel, wie solche selten in solcher Schönheit wahrgenommen werden dürfte. Sie nahm ihre Richtung von Nordwest nach Südost und hatte für den Zuschauer einen Durchmesser von ungefähr  $2\frac{1}{2}$  Zoll und einen Schweif von 4 bis 5 Fufs Länge; der letztere strahlte in purpurrothem Lichte und sprühte lebhaft Funken, während der Kern selbst in starkem blauweißem Lichte glänzte. Ihr Erscheinen währte ungefähr einen Zeitraum von 7 bis 8 Sekunden und sie verbreitete während dieser Zeit ein so intensives Licht, daß man in ihrem Scheine Gedrucktes vollkommen zu lesen vermogte. Ein Geräusch wurde während der ganzen Erscheinung nicht wahrgenommen, ebenso wenig ein Knall bei dem Moment des Verschwindens der Kugel selbst. Das Erlöschen der Kugel erfolgte etwa  $30^\circ$  über dem Horizonte.

Und in einer späteren Nummer giebt sie aus Oderberg folgende Nachricht:

Das am 4. Abends hier gesehene Meteor ist auch in Oderberg und dessen Umgegend beobachtet worden. Man berichtet uns darüber; es habe eine Helligkeit verbreitet, welche die kleinsten Gegenstände deutlich erkennen liefs, dergestalt, als wäre die ganze Gegend von einer bengalischen Flamme hell erleuchtet; so daß die Leute erschrocken aus den Häusern stürzten und glaubten in unmittelbarer Nähe sey eine Feuerbrunst ausgebrochen. Ueberall will man ein knisterndes Geräusch und ein Funkensprühen, wie bei einer Rakete, und einen zurückbleibenden hellen Lichtstreifen wahrgenommen haben. Die Sprühfunken erschienen theils in rothem, theils in gelblichem Lichte. Hier in Oder-

berg hat man während der höchstens fünf Sekunden langen Beobachtung bei jedesmaligem scheinbaren Zerplatzen des Meteors eine zweimalige Veränderung der Richtung wahrgenommen; in Gollmersdorf dagegen bemerkte man bei gleichfalls scheinbarem Platzen und Fallen der Kugel, in der Richtung nach Schwedt zu, drei von derselben ausgehende rothe Feuerstrahlen, zwei nach den Seiten und einen nach unten. Auch hörte man dort ein paar Minuten nach dem Verschwinden desselben in der Richtung von Nordosten her bei heiterem Himmel einen dumpfen starken Knall, wie derjenige einer Kanone von schwerem Kaliber. Auch hier will man auf dem Wasser nach dem Verschwinden des Meteors einen dumpfen Knall gehört haben. Von Netzdorf am Liepnitz-See berichtet man über dieselbe Erscheinung: sie habe etwa in  $45^\circ$  Höhe fast senkrecht unter dem Polarstern begonnen und  $20^\circ$  hoch senkrecht unter der Kassiopeja geendet. Am ganzen nördlichen Himmel waren um jene Zeit viele Sternschnuppen meist in gleicher Richtung erschienen.

Aehnlich lauten die Berichte aus den anderen Orten. An einigen derselben will man einen dumpfen Donner gehört haben (welcher auf das Herabfallen einer Meteormasse schliessen liefse), doch beruht wohl diese Angabe, so wie die vom knisternden Geräusch, auf Täuschung.

## XVII. *Ueber das specifische Gewicht des Eises;* *von Prof. Dr. Meister in Freising.*

Als ich dieser Tage Versuche mit der Luftpumpe anstellte, bemerkte ich, daß Wasser in zu den Versuchen bereit gehaltenen Gläsern etwa 1" dick gefroren war, und zeigte dieses Eis vielfache Blasen; da fiel mir bei, dieses Glas mit Wasser und Eis unter den Recipienten zu stellen, um

die etwa in den Blasen vorhandene Luft zum theilweisen Entweichen zu bringen. Die Folge war ein gänzlichliches Ein- tauchen des Eises ins Wasser, als ich nach einiger Zeit die Luft wieder in den Recipienten einströmen liefs, und kann also auf solche Weise aufs deutlichste nachgewiesen werden, warum das Wasser, wenn es in Eis verwandelt wird, schwimmt resp. schwimmen mufs <sup>1)</sup>).

Die Thatsache jener Ausdehnung ist eine allbekannte, bekannt auch sind die ungeheuren Wirkungen, welche jene Ausdehnung in der Natur erzeugt; ob etwa auch der erwähnte elementare Versuch so allgemein bekannt sey, weifs ich nicht und glaubte daher ihn hier mittheilen zu müssen.

Freising im März 1858.

### XVIII. *Ein Vorschlag zur Steuerung des Luftballons; von Prof. Dr. H. Emsmann.*

Mit einem Vorschlage, den Luftballon zu steuern, hervortreten, scheint gefährlich, weil man sich der Gefahr, den Phantasten hinzugezählt zu werden, aussetzt; indessen selbst auf diese Gefahr hin, halte ich mit meinem Vorschlage nicht zurück, weil derselbe mir nüchtern genug erscheint, um mich vor jener Gefahr zu schützen.

Nach meiner Ueberzeugung ist das einzige Mittel, den auf allen Seiten von demselben Medium eingeschlossenen Luftballon in einer bestimmten Richtung vorwärts zu treiben, ja selbst gegen den Wind mit demselben anzukämpfen, in dem Reactionsprincipe gegeben. Man denke sich einen kugelförmigen Ballon mit einer halbkugelförmigen, wenigstens im Querschnitte kreisförmigen, Gondel und an den Endpunkten eines um den Mittelpunkt drehbaren, in jeder Richtung feststellbaren Durchmessers dieser letzteren unter rechten Winkeln gleichgerichtete Raketen angebracht. Die Kraft

1) Alle neueren Versuche, namentlich die von C. Brunner (Ann. Bd. 64, S. 113), haben aber das spec. Gewicht selbst des luftfreien Eises geringer als das des Wassers ergeben. P.

der Raketen wird die Gondel in bestimmter Richtung vorwärts treiben und den Ballon mit fortreißen.

Es käme also darauf an, die Raketen durch eine Vorrichtung zu ersetzen, welche nicht mit der Gefahr verbunden ist, welche den Feuer auströmenden Raketen nicht abgesprochen werden kann. Diesen Ersatz sehe ich in einem raketenartigen, oder überhaupt in einem mit einer Ausströmungsöffnung versehenen Behälter, welcher mit *fester Kohlensäure* gefüllt ist. Da die feste Kohlensäure in größerer Menge mitgenommen werden könnte, so würde der Vorrath leicht selbst für eine längere Reise ausreichend seyn, zumal die Vorrichtung nur dann in Thätigkeit zu setzen seyn würde, wenn die Luftströmung, in welcher der Ballon sich befindet, nicht nach der Gegend hinführt, welche als Ziel gesetzt ist. Jedenfalls scheint mir diese Idee mehr des Versuchs werth, als so manche andere auf Ruder, Schrauben u. s. w. sich stützende. Die Kraft, mit welcher die feste Kohlensäure in den luftförmigen Aggregatzustand übergeht, ist bedeutend; eine kleine Menge fester Kohlensäure liefert ein großes Volumen luftförmiger; zur Entwicklung der treibenden Kraft ist keine Hilfsmaschine in der Gondel erforderlich, wie es bei anderen Vorschlägen nöthig ist.

---

*Wissenschaftlich interessante Stereokopen-Bilder  
nach den Professoren Hessemer, Müller,  
Nörrenberg, Dr. Nell und Oppel,  
zusammengestellt und zu haben  
bei J. V. Albert Sohn.*

Kunst- und Spielwaaren-Handlung in Frankfurt a. M.

---

Die erste Serie enthält bewegliche Bilder, astronomische Darstellungen, haploskopische, und Bilder für Stereoskope ohne Gläser und Spiegel, auch einige, die auf die Farbe

Bezug haben, u. s. w. 4 Fl., vollständiger 6 Fl. und 11 Fl. und noch höher.

Die zweite Serie: Zeichnungen zum katoptrischen Stereoskop nach Prof. Hessemer, in Mappe 1 Fl. 30 Xr.

Gute Stereoskope zu 1 Fl. 30 Xr. bis 6 Fl., nach neuester Verbesserung, Spiegel-Stereoskope und Stereoskope ohne Gläser und Spiegel 1 Fl. 30 Xr. und 2 Fl. 30 Xr.

Eine reiche Auswahl der interessantesten Stereoskopen, Bilder und Ansichten aus allen Welttheilen auf Papier und Glas, Stück 15 Xr. bis 3 Fl. 30 Xr.

Ein Daguerreotypbild, auf dem man deutlich wahrnimmt, daß die verschiedenen Gegenstände von verschiedenen Stoffen sind, und man meistens die Stoffe durch ihren eigenthümlichen Schiller und ihre Farbe erkennt.

Bewegliche Stereoskopbilder, wo durch Verschieben einzelner Theile der Figur, dieselbe bald in Vertiefung, bald in Erhöhung verändert sich darstellt, nach Hessemer, Müller und Halske.

Ein dergleichen sich in entgegengesetzter Richtung drehendes Bild, welches sichtbar sich vertieft und erhöht, nach Prof. Nörrenberg.

Einige haploskopische Bilder mit Lichteffect fürs Stereoskop ohne Gläser und Spiegel, nach Dr. Oppel, unter verschiedenen Schwinkeln und von unendlicher Ferne gesehen.

Einige stereoskopische Zeichnungen ohne Stereoskop zu gebrauchen, auch verschiebbare, die sich vertieft oder erhaben zeigen.

Einige Bilder mit Anwendung für Krystallographie, dergleichen mit astronomischen Darstellungen und sphärischer Trigonometrie, nach Dr. Nell. Ueberhaupt alle neueren und andere optische Apparate besonders für Fluorescenz, Dispersion, Polarisation und Interferenz des Lichtes, Dichroismus, Mikroskopie u. dergl.

Preislisten werden gratis und franco zugesandt.



r  
e

,  
d

,  
n  
n

n  
g,  
i-

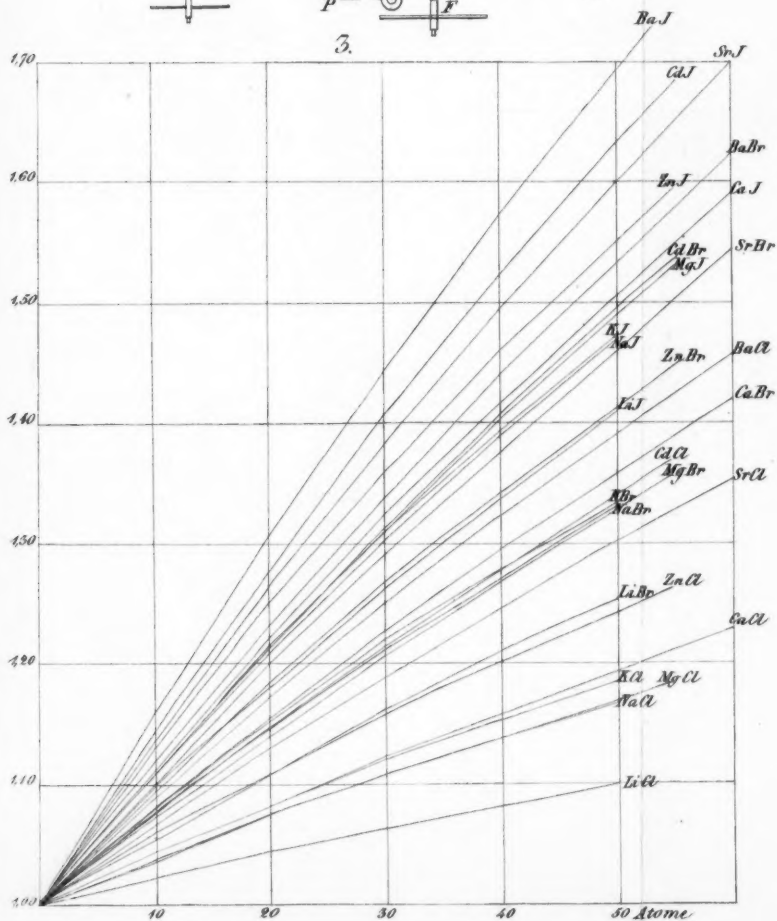
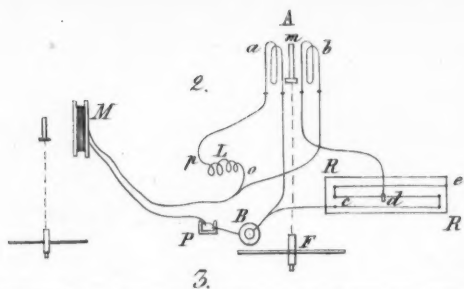
-  
t,

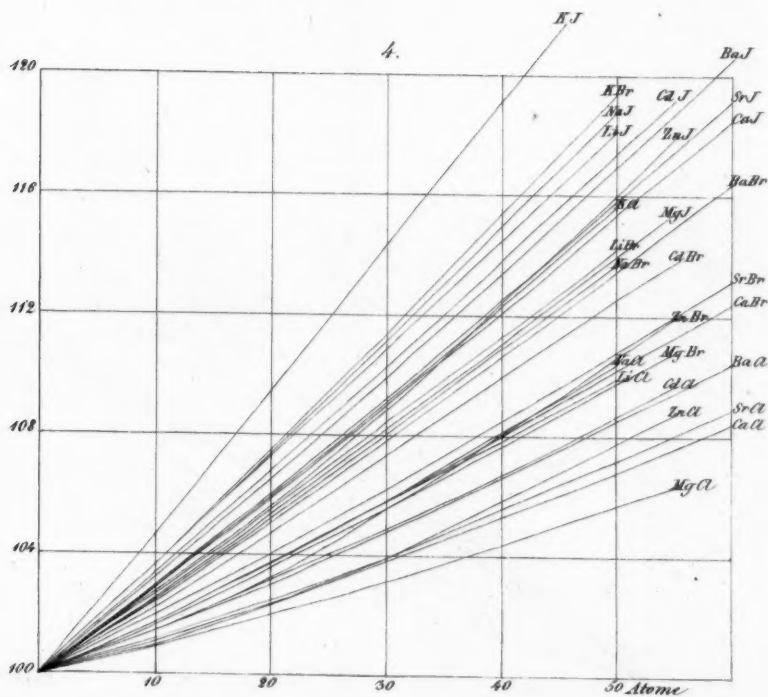
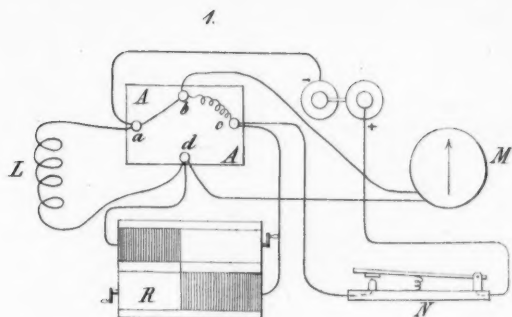
-  
r  
e

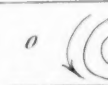
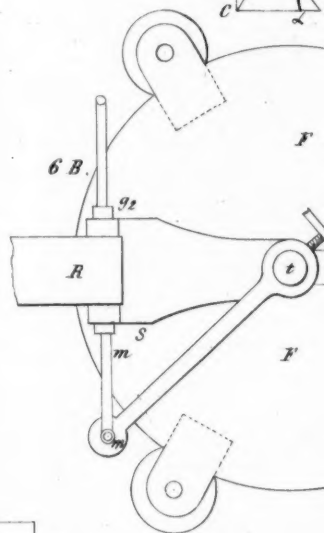
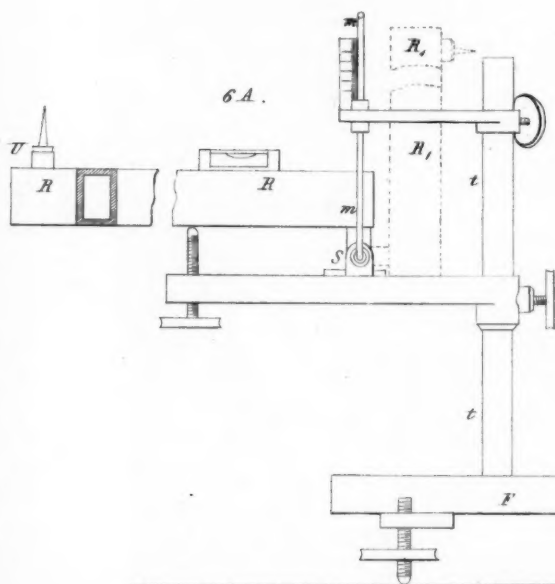
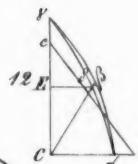
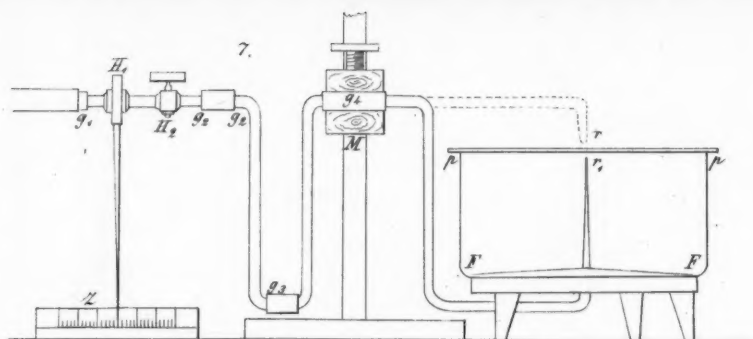
u  
er

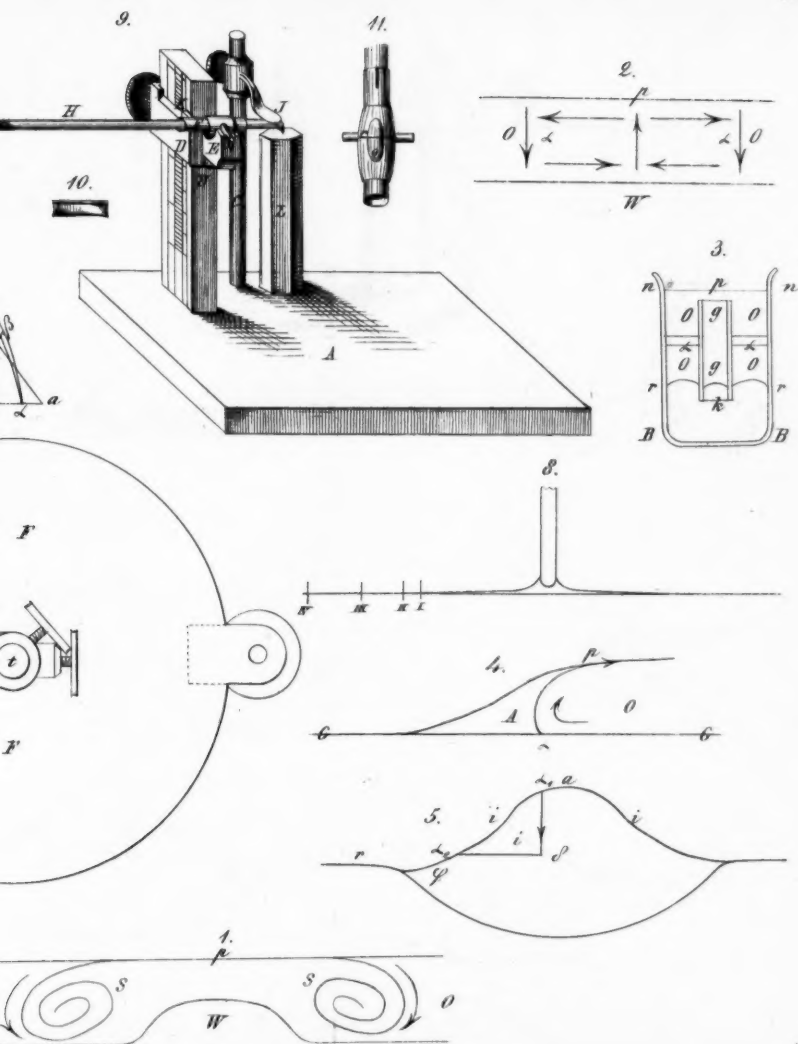
r-  
er  
en

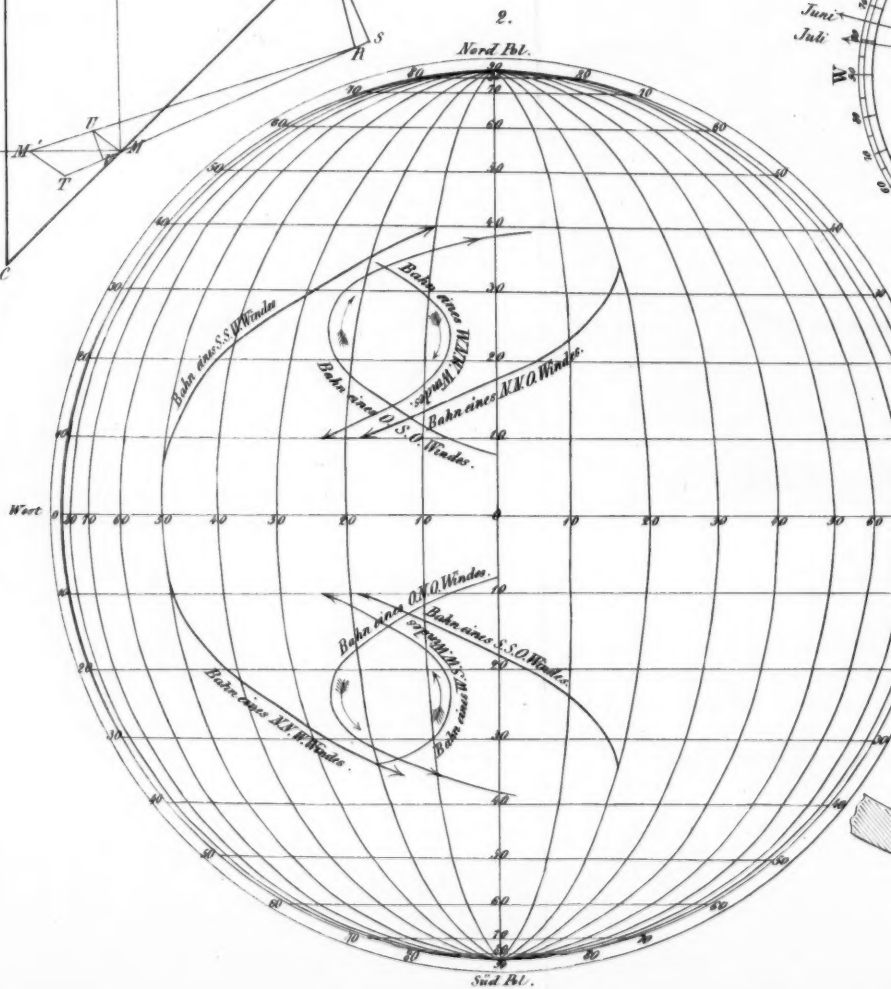
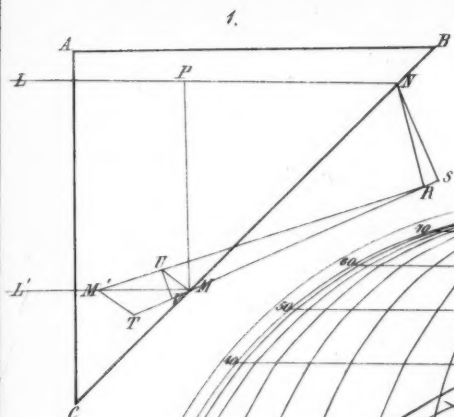
z,  
s-

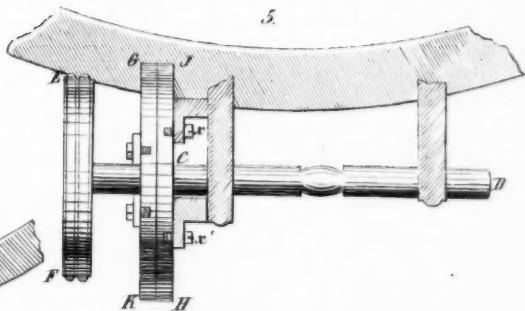
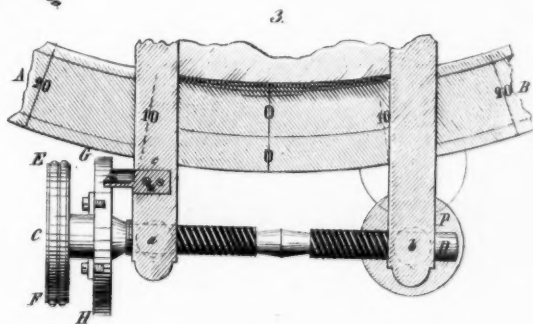
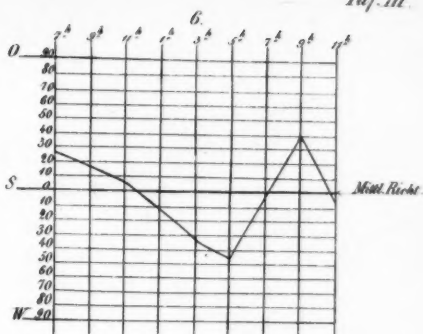
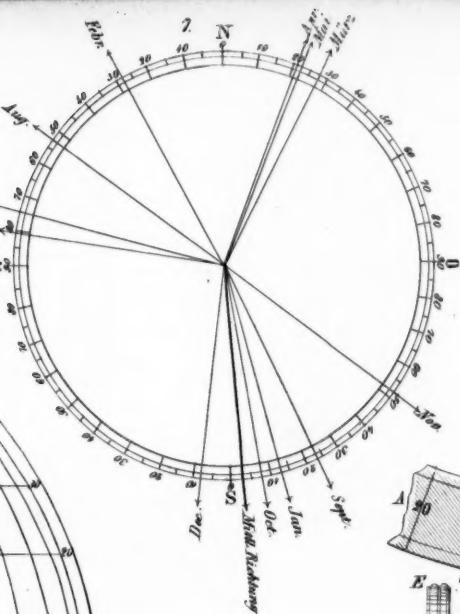


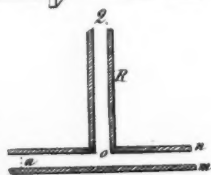
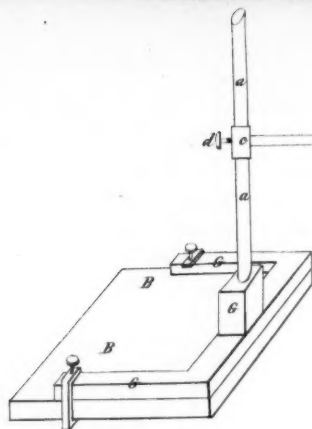




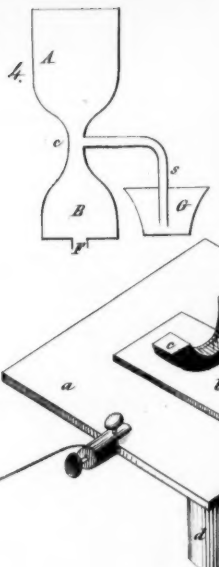
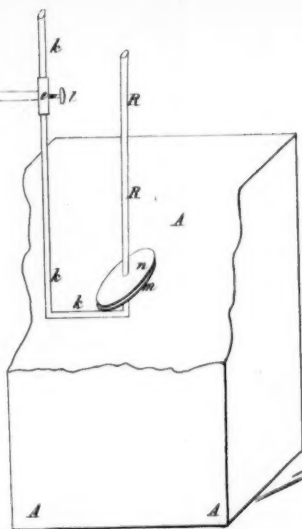








11.



9.

